

**HOMOKONJUGIERTE SYSTEME
SYNTHESEN, PHOTOCHEMIE,
ELEKTRONENWECHSELWIRKUNG**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.**

**vorgelegt von
Gottfried Sedelmeier
aus Wolfenweiler**

1979

HOMOKONJUGIERTE SYSTEME SYNTHESEN, PHOTOCHEMIE, ELEKTRONENWECHSELWIRKUNG

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Gottfried Sedelmeier
aus Wolfenweiler

1979

Dekan: Prof. Dr. G. Wegner
Leiter der Arbeit: Prof. Dr. H. Prinzbach
Referent: Prof. Dr. H. Prinzbach
Korreferent: Doz. Dr. W. Eberbach

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses:
20. 12. 1979



Teile dieser Arbeit erschienen in folgenden Veröffentlichungen:

H. Prinzbach, G. Sedelmeier und H.-D. Martin, Angew. Chem. 89, 111 (1977);

H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin und R. Gleiter, Angew. Chem. 90, 297 (1978);

G. Sedelmeier, H. Prinzbach und H.-D. Martin, Chimia 33, 329 (1979)

In dieser Dissertation nicht aufgeführte Untersuchungen wurden publiziert in:

G. McMullen, G. Sedelmeier, R. Hildebrand, H. Fritz und H. Prinzbach, THL 1979, 3847



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Prinzbach danke ich sehr herzlich für die stete Förderung und das große Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Dr. D. Hunkler danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren und das große Entgegenkommen bei Sonderwünschen.

Herrn Professor Dr. H. Fritz von der Ciba-Geigy AG, Basel, danke ich für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren und deren Zuordnung.

Herrn Professor Dr. H.-D. Martin, Universität Würzburg, verdanke ich die Interpretation und Diskussion der PE-Spektren.



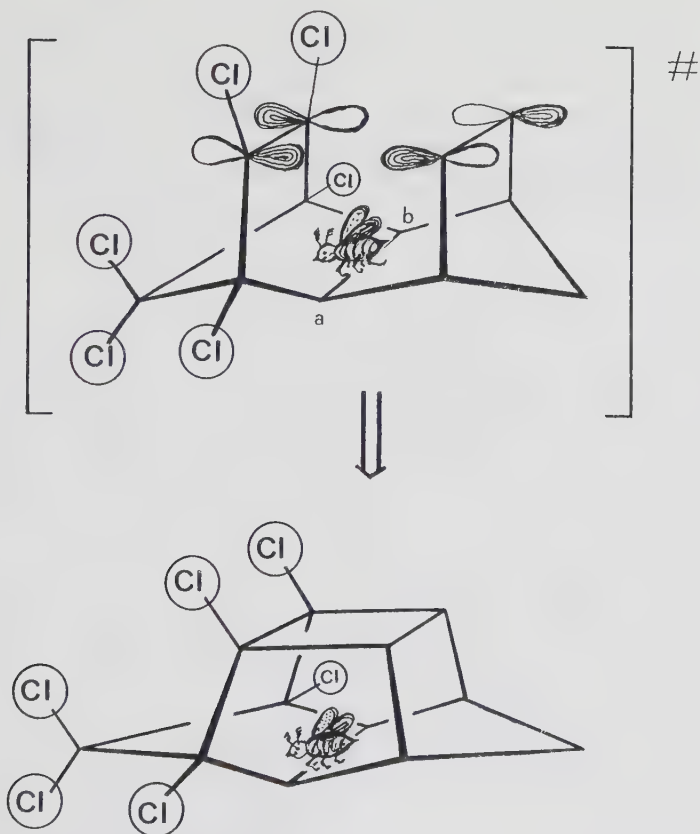
MEINEN ELTERN

URSEL, KATHRIN und JÖRG



In der Mitte des Buches, das von einem Kind geschrieben wurde, steht ein Brief an die Eltern. Der Brief ist in einer kindlichen, unregelmäßigen Schrift geschrieben und enthält eine Zeichnung eines Hauses mit einem Schornstein. Der Brief ist datiert auf den 1. März 1911 und ist an Ursel, Kathrin und Jörg adressiert. Der Brief ist in einer kindlichen, unregelmäßigen Schrift geschrieben und enthält eine Zeichnung eines Hauses mit einem Schornstein.

Zur Korrelation - Photoreaktivität -- insektizide
Wirkung - im "Isodrin".



In der Abb. ist dargestellt, wie man Sonnenlicht einsetzen kann, um ein humanes, aber doch ökologisch wirksames Insektizid zu bekommen. Das dargestellte Molekül besitzt eine Höhle, die als angenehmer Ruheplatz für ein vom Plündern eines erntereifen Feldes ermüdetes Insekt dienen kann. Wenn das Insekt auf der Bindung a-b landet, führt es eine Störung in das Molekül ein, die den photochemischen Ringschluß über eine $(2\pi + 2\pi)$ -Cycloaddition auslöst. Dadurch wird das Insekt in dem Molekül eingeschlossen. "Wieso ist das human?" könnte der Leser fragen, "die arme Kreatur wird

verhungern!" - Tatsächlich hat sich auch der Photochemiker mit diesem Aspekt befaßt und eine elegante und mitfühlende Lösung gefunden. Das Insektizidmolekül wird mit Chloratomen versehen, die dem Insekt sterisch zugänglich sind. Beim Knabbern an dem Halogen fällt es friedlich in Schlaf und scheidet dahin. Dieser Mechanismus wurde experimentell dadurch bestätigt, daß der Chlorgehalt des Insektizids nach Gebrauch geringer ist. Außerdem wird durch Ersatz von Chlor durch Fluor die Wirksamkeit des Insektizids wesentlich verringert; gleichzeitig beobachtet man allerdings eine Abnahme der Zahnschäden bei der Insektenpopulation.

N. J. Turro

New York, im Winter 1978/79

Zitiert aus Aprilheft v. Nachr. Chem. Tech. Lab. 27, (1979), 185

INHALTSVERZEICHNIS

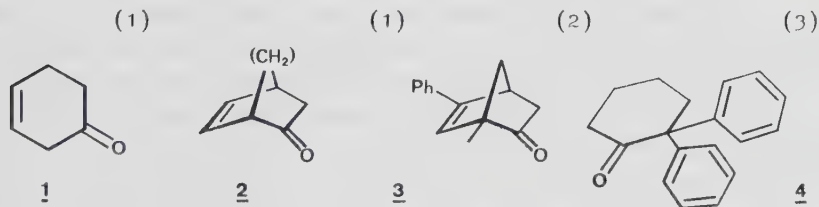
	Seite
I. Einleitung	1
II. Allgemeiner Teil	
1. Das Tetracyclo[6.2.1.1 ³ ,6.0 ² ,7]dodeca-4,9-dien-System <u>44</u>	9
1.1 Einleitung	9
1.2 Darstellung des Homo- und Bishomodiens von <u>44</u>	11
1.2.1 Versuch einer Alternativsynthese	14
1.3 Photolyse von <u>48</u>	16
1.3.1 Zum Mechanismus der (2 π + 2 σ) -Photocyclo-addition	22
1.4 Thermolyse von <u>49</u>	23
1.5 PE-Spektroskopie im Tetracyclo[6.2.1.1 ³ ,6.0 ² ,7] dodeca-4,9-dien -System	28
1.6 Synthesen des "Dimethanonaphthacens" <u>90</u>	34
1.6.1 Röntgenstrukturanalyse von <u>90</u>	47
1.7 Homokonjugation in <u>90</u> und <u>98</u>	50
1.7.1 Diskussion und Ausblick	59
1.8 Photolyse von <u>90</u> , <u>92c</u> , <u>98</u> und <u>113</u>	60
1.8.1 Photolyse von <u>98</u>	60
1.8.2 Photolyse von <u>113</u>	66
1.8.3 Photolyse von <u>90</u>	69
1.8.4 Photolyse von <u>92 c</u>	73
1.8.5 Elektronenspektren	76
1.9 Reaktion von <u>98</u> mit Tosylazid und m-CPBA	81
1.10 Syntheseveruche zu <u>150</u>	84
1.11 Heterocyclische Analoge zu <u>98</u>	95
2. Das Tetracyclo[6.3.0.0 ³ ,7.0 ⁴ ,11]undeca-dien <u>42</u>	98
2.1 Einleitung	98
2.2 Darstellung des Homo- und Bishomodiens von <u>42</u>	101
2.2.1 Versuch einer Alternativsynthese von <u>175</u>	105
2.3 Photolyse von <u>175</u>	107
2.3.1 Hydrierung von <u>175</u>	110

	Seite
2.3.2 Hydrierung von <u>42</u> mit Diimin	110
2.4 Reaktion von <u>42</u> mit Persäure und Sulfonylazid	111
2.5 Dyotrope Reaktion im "Homohypostrophen" -System <u>42</u>	120
2.5.1 Diels-Alder-Reaktion von <u>42</u> mit Phencyclon <u>210</u>	122
2.5.2 Thermolyse von <u>211</u> - Dyotrope Umlagerung im "Homo-hypostrophen" -System <u>42</u>	124
2.5.3 Phencyclonaddukt an "Homohypostrophen" -epoxid <u>192</u>	126
2.5.4 Thermolyse von <u>215</u>	128
2.6 Benzo-"homohypostrophene"	131
2.6.1 Synthese von <u>226</u> b	132
3. Das Tetracyclo[6.4.0.0 ^{4,12} .0 ^{5,9}] dodeca-2,6-dien-System <u>43</u>	140
3.1 Darstellung von <u>43</u>	140
3.1.1 Darstellung der Dijodide <u>174</u> c	141
3.1.2 Darstellung von Ethano-"homohypostrophen" <u>43</u>	144
3.1.3 Zur Cope-Umlagerung im "Hypostrophen" -System	146
3.1.4 Darstellung von <u>172</u> d - Ausblick	150
3.2 Homologiesierung von <u>43</u>	154
3.3 Hydrierung von <u>43</u>	156
3.4 Photolyse von <u>43</u>	159
3.4.1 Versuche zur Ag ⁺ -katalysierten Isomerisierung von <u>273</u>	163
3.5 Photolyse des Homodiens <u>262</u>	166
3.6 Alternativsynthesen für <u>43</u>	168
3.6.1 Reduktion des Diens <u>172</u> c mit Zn/Eisessig	168
3.6.2 Alternativsynthesen für <u>43</u> aus "Enon" <u>224</u>	173
3.6.3 Elektrophile Additionen an <u>224</u>	176
3.7 Umsetzung von <u>43</u> mit Persäuren und Sulfonylazid	178
3.8 Zur Molekülgeometrie syn-fixierter 1,5-COD -Gerüste	180
3.9 PE-Spektroskopie der "Hypostrophene" <u>42</u> und <u>43</u> und ihrer Homodiene	183
4. Das endo-Tricyclo[4.2.1.0 ^{2,5}] nona-3,7-dien -System <u>40</u>	198
4.1 Photolyse von Tetracyclo[5.2.1.0 ^{2,6} .0 ^{3,5}] dec-8-en <u>314</u>	198
4.2 Darstellung und Photolyse des 3,4-Diphenyltetracyclo 4.3.1.0 ^{2,5} .0 ^{7,9} dec-4-en <u>318</u>	200

	Seite
4.2.1 Photolyse von <u>318</u>	202
4.3 Darstellung und Photolyse von <u>327</u>	204
4.3.1 Photolyse von <u>327</u>	207
4.4 Darstellung und Photolyse von <u>334</u>	208
4.4.1 Dichlorcarbenaddukte von <u>45</u>	208
5. Syntheseversuch von Hexacyclo - [6.4.0.0 ² ,5.0 ⁴ ,6.0 ⁷ ,9]dodec-11-en <u>340</u>	214
5.1 Diels-Alder-Reaktion von Dihydrosesquiful- valen mit Azodicarbonester	217
5.2 Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von <u>351</u>	219
5.3 Verseifung des Diesters <u>359</u>	223
5.4 Homo-Diels-Alder-Reaktion in <u>359</u>	225
6. Versuch zur Synthese von Hexacyclo - [4.4.0.0 ² ,7.0 ³ ,6.0 ⁴ ,10.0 ⁵ ,9]decan <u>39</u> - Pentaprisman	228
6.1 Darstellung der Dimethanonaphthaline <u>379</u> , <u>380</u> und <u>381</u>	230
6.2 Photolyse der endo,endo-Dimethanonaphthaline <u>380</u> und <u>379</u>	236
6.3 Synthese von Bishomopentaprisman-dion <u>402</u>	243
6.4 Pyrolyse und Photolyse von <u>402</u>	248
6.5 Synthese des Diens <u>413</u>	252
6.5.1 Ringerweiterung von <u>402</u> mit CH ₂ N ₂	252
6.5.2 Darstellung des "Käfig" -diens <u>413</u>	254
III. Zusammenfassung	257
IV. Experimenteller Teil	261
V. Literaturverzeichnis	359

I. Einleitung

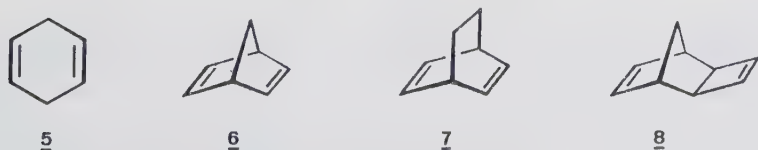
Nicht konjugierte Mehrfachbindungen eines Moleküls sind in Abhängigkeit von ihrer gegenseitigen Geometrie zu schwacher bis starker elektronischer Wechselwirkung fähig. Erste Befunde dieser Art von Konjugation wurden durch Elektronenspektroskopie z.B. an den Verbindungen 1 - 4 beobachtet.



Diese Homokonjugation äußert sich durch eine drastische Intensivierung der $n-\pi^*$ -Bande ($\epsilon = 100 - 1200$), welche normalerweise ein $\epsilon \sim 20 - 30$ besitzt. In einer ersten Deutung dieses beträchtlichen Effektes konnten COOKSON und WARIYAR 1956 demonstrieren, daß die Ebenen der Partialchromophore im Molekül einen Winkel kleiner 180° bilden müssen. ⁽⁴⁾

Durch eine MO-Rechnung zeigten WAGNIERE und LABHART am Beispiel des Bicyclo[2.2.2]octenons, daß zwischen dem $C-p_z$ -Orbital der Carbonylgruppe und dem unmittelbar benachbarten p_z -Orbital der C-C-Doppelbindung eine deutliche Überlappung vorhanden ist. ⁽¹⁾

Daß Homokonjugation nicht nur bei β,γ -ungesättigten Ketonen möglich ist, zeigten HEILBRONNER et al. am Beispiel der Kohlenwasserstoffe 5, 6, 7 ⁽⁵⁾ sowie EBERBACH und HASELBACH an 8 ^(5a).



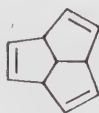
Durch Anwendung der Technik der Photoelektronen-Spektroskopie ⁽⁶⁾ bei den genannten Verbindungen konnte zum ersten Mal ein direkter Beweis der Homokonjugation erbracht werden.

Seit dieser Zeit ist die PE-Spektroskopie eine wertvolle Methode zur Bestimmung von homokonjugativen Effekten geworden. 1970 konnte ebenfalls HEILBRONNER ⁽⁷⁾ das von WINSTEIN aufgestellte Konzept der Homokonjugation ⁽⁸⁾ durch PE-Spektroskopie am klassischen Beispiel des Cyclononatriens 9 ⁽⁹⁾ ($\beta = 0.68$ eV) eindrucksvoll bestätigen. Auch für 10 ⁽¹⁰⁾ und 11 ⁽¹¹⁾ wurden homokonjugative Wechselwirkungen in der selben Größenordnung wie bei 9 gefunden. Röntgenstrukturanalysen von 9 und 10 ⁽¹²⁾ zeigen jedoch, daß die 1-3 -Abstände der p_z -Orbitale mit $2.40 \text{ \AA}$ bei 9 bzw. $2.533 \text{ \AA}$ bei 10 für eine derart beträchtliche Überlappung, wie man sie für homokonjugative Wechselwirkung, die im Sinne der Homoaromatizität zu einer Energieabsenkung des Grundzustandes führen würde, zu groß sind. ⁽¹²⁾

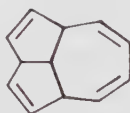
Das in diese Reihe passende, vor kurzem synthetisierte 13 ⁽¹³⁾ ist hinsichtlich homokonjugativer Effekte noch nicht untersucht.



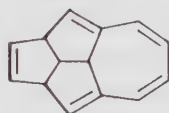
9



10

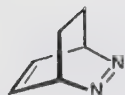


11

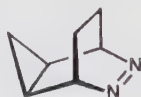


12

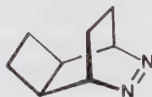
Daß nicht nur zwischen C-C-Doppelbindungen, sondern auch zwischen N-N-Doppelbindung und C-C-Doppelbindung, Cyclopropanbindung und Cyclobutanbindung Homokonjugation auftreten kann, wurde durch PE-Spektroskopie der Azoverbindungen 13 - 18 bewiesen. ⁽¹⁴⁾, ⁽¹⁵⁾



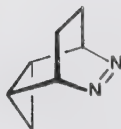
13



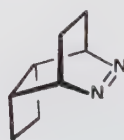
14



15



16

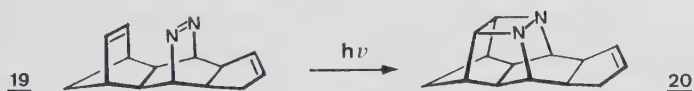


17

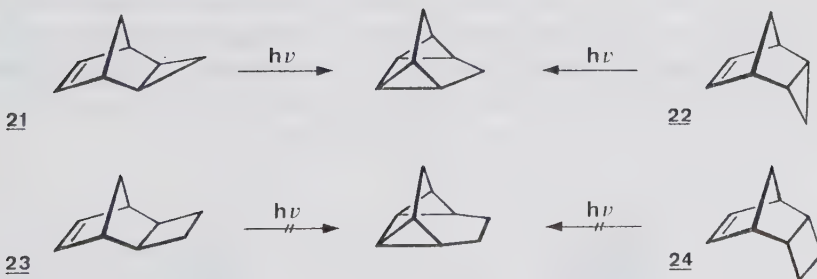


18

Die Beziehung zwischen Homokonjugation und Reaktivität in diesen polycyclischen Azoverbindungen reflektiert sich in den relativen Geschwindigkeiten und Aktivierungsenergien der N_2 -Eliminierung aus den entsprechenden Übergangszuständen. ⁽¹⁶⁾ Es zeigt sich eine stark ausgeprägte syn/anti - Abhängigkeit. Ein jüngeres und im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit besonders interessantes Beispiel ist 19. Diese Azoverbindung verhält sich photochemisch vollkommen anders als die Azoverbindungen 13 - 18, indem sie nicht wie diese N_2 eliminiert, sondern eine intramolekulare $(2\pi + 2\pi)$ -Cycloaddition zu 20 eingeht. ⁽¹⁷⁾



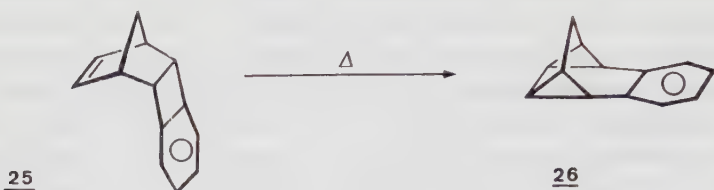
Qualitativ ähnliche Ergebnisse wie bei den Azoverbindungen 13 - 18 beobachtet man bezüglich "through space" - Wechselwirkungen bei den Kohlenwasserstoffen 6 ⁽⁵⁾, 21, 22 ⁽¹⁸⁾, 23 und 24. ^{(19), (20)}



Bisher wurden nur in 6 ⁽²¹⁾, 21 und 22 ⁽²²⁾ Photocycloadditionen realisiert, während Thermocycloadditionen nur bei substituierten Derivaten von 21 und 22 beobachtet wurden. ⁽²³⁾

Dagegen ließ sich weder 23 noch 24 zum entsprechenden Photocycloaddukt umsetzen, ⁽²⁴⁾ wofür auch hier die stark verminderte Fähigkeit zur "through space" - Wechselwirkung des Cyclobutan-Walsh-Orbitals verantwortlich sein dürfte. ⁽¹⁹⁾

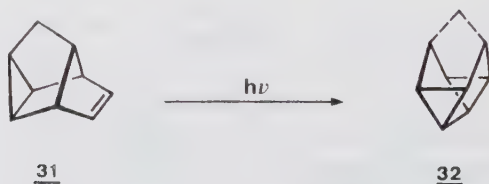
Allerdings gelang MARTIN et al vor kurzem eine $(2\pi + 2\sigma)$ -Thermocycloaddition mit 25 zum "Bishomonaphthalin" 26. ⁽²⁵⁾



Daß nicht nur eine Abhängigkeit der Homokonjugation vom p-Charakter der einander überlappenden Orbitale (Walsh-Orbitale von Cyclopropanring bzw. Cyclobutanring mit p_z -Orbitalen der C-C-Doppelbindung) besteht, sondern auch eine Abhängigkeit bezüglich der gegenseitigen Geometrie, also des Interplanarwinkels ω und des Abstandes d , scheint trivial und ist im Falle der Azoverbindungen 27 - 30 auch bestätigt worden. ^{(26), (27), (28), (29)}



Ähnliche, durch die Brückenlänge beeinflusste homokonjugative Effekte sollten auch für die entsprechende Kohlenwasserstoffreihe zu erwarten sein. Über vergleichbare PE-spektroskopische Untersuchungen und Photolyseergebnisse ist bisher wenig bekannt, lediglich für das Tetracyclononen 31 und 21 bzw. ihre Derivate sind Photocycloadditionen zu 32 realisiert worden. ⁽³⁰⁾

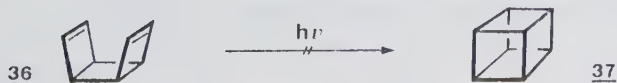
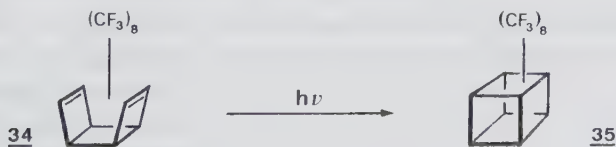


Stark beeinflusst durch die Verbrückung wird auch die PE-spektroskopisch nachgewiesene Homokonjugation sowie das photochemische Reaktionsverhalten in der homologen Reihe 33 bzw. 5. (31), (32)

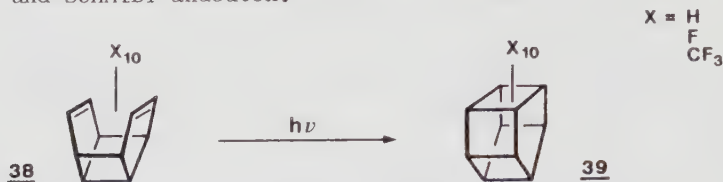


Aus der Analyse der PE-Spektren dieser Reihe folgt, daß in Abhängigkeit von ω und d die nahezu reine "through space" -Wechselwirkung im Norbornadien sukzessive durch eine "through bond" - Wechselwirkung der beiden π -Bindungen kompensiert wird, sodaß schon im [3.2.2]-System die "through bond" -Wechselwirkung dominiert, was zu einer Änderung der Orbitalsequenz führt. Auf diesen, für die Photochemie besonders interessanten Aspekt, wird im Kapitel 3 noch näher eingegangen. (33)

Wie neuere Rechnungen zeigen, (34) sollten unter dem Einfluß der Fluorsubstitution in solchen Systemen die σ -IP's zu höheren Energien verschoben werden, während die π -IP's nahezu unverändert blieben. Das bedeutet, daß die ursprünglich dominante "through bond" -Wechselwirkung zugunsten der "through space" -Wechselwirkung zurückgedrängt und somit die "normale" Orbitalsequenz SS, SA, AS, AA wieder hergestellt wäre, was für eine bindende Beziehung im LUMO bei einer photochemischen Reaktion erforderlich scheint. Daß diese Überlegungen sinnvoll sind, konnte kürzlich durch die erfolgreiche Photolyse von 34 zu 35 unterstrichen werden, (35) denn das unsubstituierte syn-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadien 36 läßt sich photochemisch nicht in Cuban 37 umwandeln. (36), (37)



Möglicherweise könnte auch ein perfluoriertes Hypostrophen 38 photochemisch zum Perfluor-pentaprisman 39 isomerisiert werden, wie es WILKINS und SCHMIDT andeuten. (38)



Aus den hier zusammengestellten, bisher bekannten Literaturbeispielen ergeben sich folgende Faktoren, die die Homokonjugation und damit die Photoreaktivität in geeigneten bi- und polycyclischen Systemen beeinflussen können.

1. Geometrie (Konformation, Konfiguration)
 - a) Interplanarwinkel
 - b) Abstand der Partialchromophore d
2. p-Charakter der Partialchromophore
3. "through bond" -Effekte, die eventuell die "through space" -Effekte kompensieren
4. Elektronenanziehende Substituenten (insbesondere F, CF_3), die eine "through bond" -Wechselwirkung verringern.

Da sich die Untersuchungen bezüglich photochemisch und thermisch induzierter $(2\pi + 2\sigma)$ -Cycloadditionen bisher auf homologe Derivate des Bicyclo[2.2.1]heptadiens und des Bicyclo[2.2.2]octatriens beschränkten, d.h. die Geometrien der einzelnen Derivate sich nur unwesentlich unterschieden, sollten durch Synthese neuer bzw. schon bekannter Diene und Homodiene Photosubstrate mit zum Teil stark veränderter Geometrie hergestellt werden.

Als variables Grundsystem bietet sich das PE-spektroskopisch gut untersuchte syn-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien 36 an. (36)

Aus den MO-Darstellungen I und II wird sowohl die Möglichkeit der "through space" - als auch der "through bond" -Wechselwirkung deutlich. Beim anti-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadien ist aus geometrischen Gründen eine "through space" -Wechselwirkung ausgeschlossen, daher ist das Überlappungsintegral $\langle \pi_a / \pi_b \rangle = 0$.

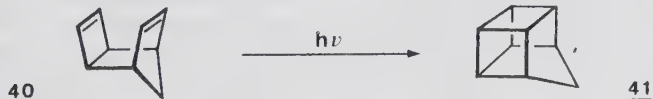
MO-Darstellung I



MO-Darstellung II

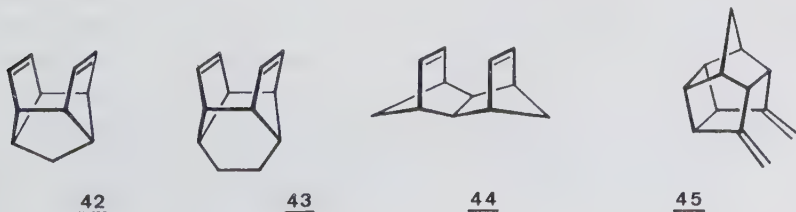


Der besonders ausgeprägte, PE-spektroskopisch beobachtete "through bond" -Effekt in beiden Isomeren kann mit der Konjugationsfähigkeit des Cyclobutanringes einleuchtend erklärt werden. ⁽³⁹⁾ Das selbe Phänomen des Cyclobutanringes ist auch im Hypostrophen-Gerüst 38 für die dominante "through bond" -Wechselwirkung verantwortlich. ⁽³⁸⁾ Ändert man aber das Gerüst so, daß die Vierringe durch eine bestimmte Struktureinheit separiert werden, wie z.B. in 40, so verringert sich die "through bond" -Wechselwirkung erheblich, ⁽⁴⁰⁾ was zur Folge hat, daß 40 im Einklang mit EHT - und CNDO/2 -Rechnungen ⁽⁴¹⁾ eine $(2\pi + 2\pi)$ -Photocycloaddition zu 41 eingeht. ⁽⁴²⁾



Durch solche systematischen, formalen Veränderungen des Grundgerüsts 36 gelangt man zu Geometrien, die für Photocycloadditionen wesentlich vorteilhafter sind und die es erlauben, mehr experimentelle Information zur Korrelation Molekülgeometrie - Homokonjugation - Photoreaktivität zu gewinnen.

40 und die im folgenden skizzierten Systeme 42, 43, 44 und 45 bzw. ihre Homologen und Benzoanalogen waren Photosubstrate der vorliegenden Dissertation.



Durch Einbeziehen eines annelierten Benzolsringes in diese Systeme sind dann im Prinzip folgende Photoreaktionen der Partialchromophore denkbar, wobei insbesondere die $(2\pi + 2\sigma)$ -Cycloaddition (Fall II) einen Schwerpunkt bildet.

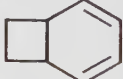
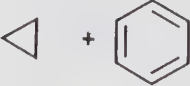
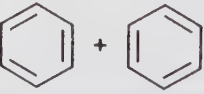
I		$\longrightarrow$		$2\pi + 2\pi$
II		$\longrightarrow$		$2\sigma + 2\pi$
III		$\longrightarrow$		$2\sigma + 2\sigma$
IV		$\longrightarrow$		$2\pi + 6\pi$
V		$\longrightarrow$		$2\sigma + 6\pi$
VI		$\longrightarrow$		$6\pi + 6\pi$

Tabelle I: Reaktionstypen, die im Rahmen der vorliegenden Dissertation bearbeitet wurden.

II. Allgemeiner Teil

1. Das Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien -System 44

1.1 Einleitung

Die Bedeutung der Grundzustands-Konformation auf die photochemische Reaktivität einer Molekel ist nur vereinzelt genau untersucht worden, z.B. bei 1.3.5.-Hexatrien ⁽⁴³⁾. Auch bei Festkörperreaktionen gibt es Korrelationen zwischen Struktur und Reaktivität, z.B. bei intramolekularen, photochemischen H-Abstraktionen ⁽⁴⁴⁾, $(2\pi + 2\pi)$ -Photodimerisierungen ⁽⁴⁵⁾ sowie Azoalkan- bzw. Diacylperoxyd-Photozersetzungen ⁽⁴⁶⁾.

Auch über die Konformationsänderungen im angeregten Zustand ist wenig bekannt ⁽⁴⁷⁾. So ist z.B. Formaldehyd im S-Zustand nicht mehr planar sondern pyramidal verzerrt und Acetylen nicht mehr linear sondern eher gewinkelt.

Es ist jedoch sicherlich gerechtfertigt, für "starre" polycyclische Systeme eine viel geringere Konformationsänderung bei Lichtanregung anzunehmen als bei den erwähnten Beispielen Formaldehyd und Acetylen. Daher können als Näherungsmodelle für den angeregten Zustand, gleich welcher Multiplizität, die Grundzustände der einzelnen Systeme dienen.

Durch Röntgenbeugung gemessene Strukturparameter der zur Diskussion stehenden Systeme sind noch nicht verfügbar, außer bei einigen wenigen, stark gestörten Derivaten, die daher für Vergleichszwecke mit den unsubstituierten Dienen und Homodienen nur eingeschränkt tauglich sind (vgl. Kap. 1.6.1).

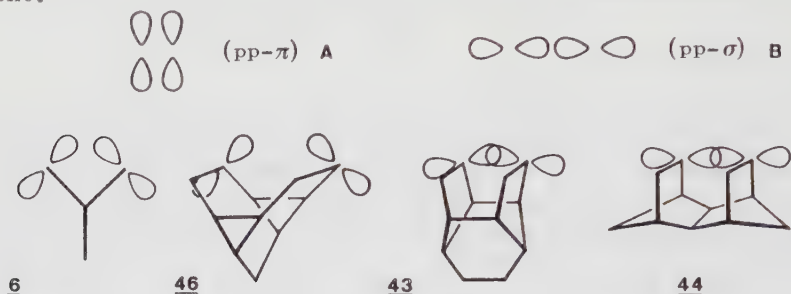
Als brauchbare Hilfsmittel zur näherungsweisen Ermittlung von Strukturparametern können Molekülmodelle herangezogen werden, wovon in der vorliegenden Arbeit Gebrauch gemacht wurde.

Die für die Größe des Überlappungsintegrals $S_{ab} = \langle \pi_a / \pi_b \rangle$ maßgeblichen Strukturdaten sind in den nachstehenden Beispielen 6, 43, 44 und 46 der Abstand d und der Interorbitalwinkel ω zweier wech-

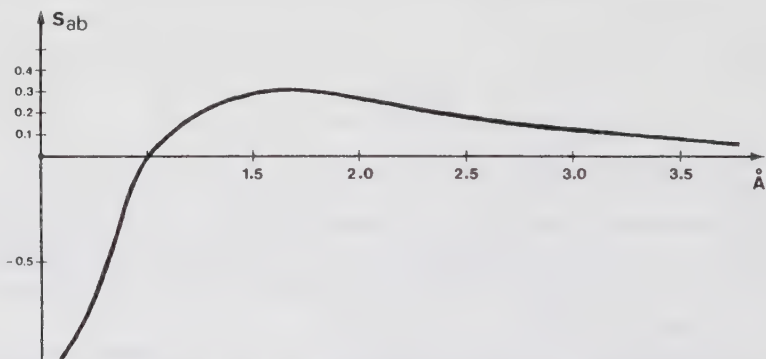
* Zur Abschätzung von Winkeln und Abständen wurden folgende Modellbausätze verwendet:

1. Framework Molecular Models, Prentice-Hall, Inc.
2. Dreiding-Modelle

selwirkender p-Orbitale. Fall A zeigt das reine (pp- π)-Verhalten zweier p_z -Orbitale, während Fall B das (pp- σ)-Verhalten verdeutlicht.

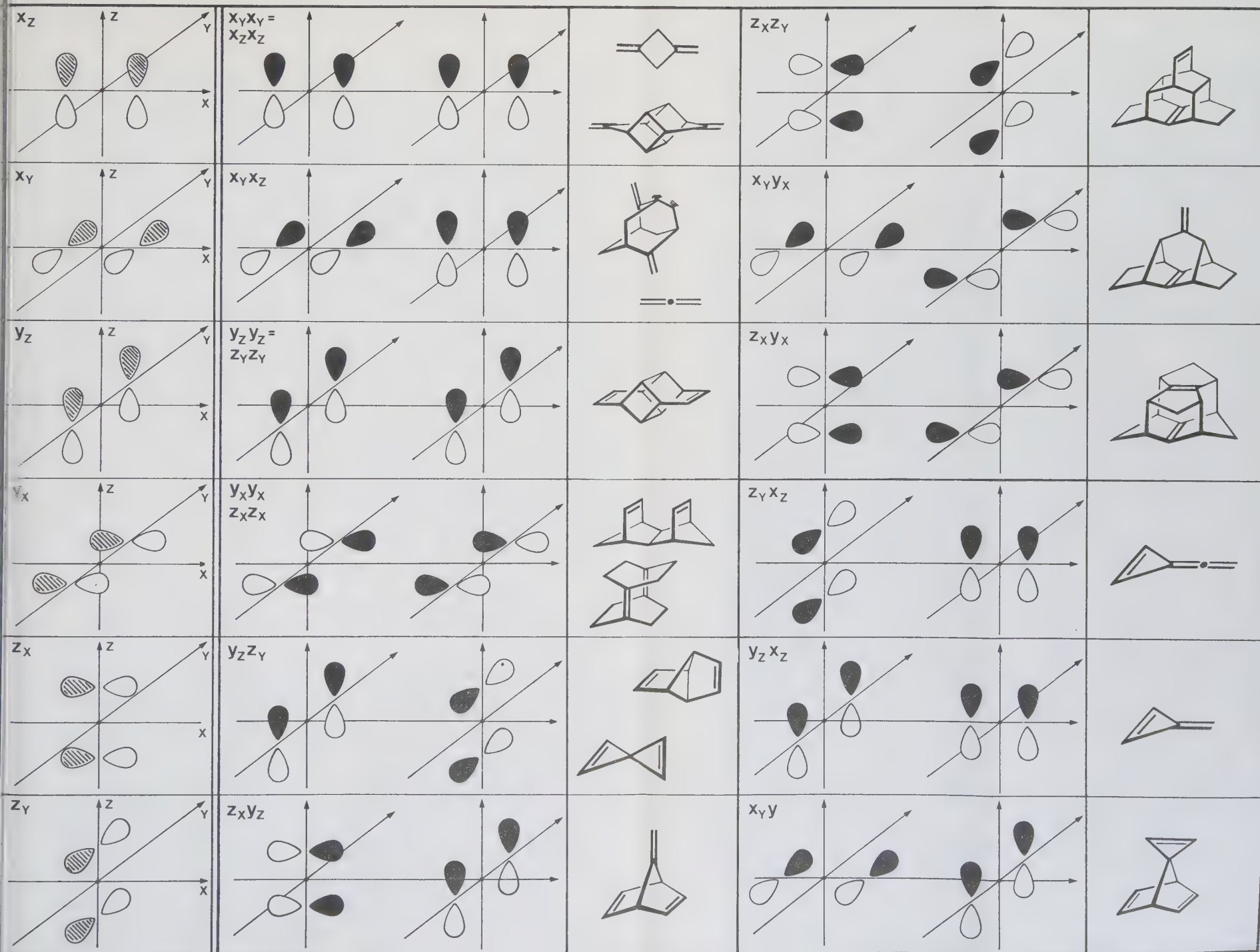


Eine MO-Rechnung für das (pp- σ)-Verhalten zweier p_z -Orbitale liefert die folgende Kurve ⁽⁴⁸⁾, die in Abhängigkeit des Überlappungsintegrals S_{ab} vom Abstand d angibt. Danach sind alle Wechselwirkungen mit Kernabständen größer 3.5 Å vernachlässigbar.



Fall B ist jedoch nur eine von im Prinzip beliebig vielen Möglichkeiten der gegenseitigen Anordnung von p-Orbitalen bzw. CC-Doppelbindungen in einem kartesischen Koordinatensystem. Die auf der Falttafel (Tabelle II) ⁽⁴⁹⁾ gezeigten 12 Anordnungsmöglichkeiten resultieren aus den Kombinationen der 6 Grundpositionen einer π -Bindung im Koordinatensystem (x, y, z) . Variation der Interorbitalwinkel und der Abstände d bei den gezeigten 12 Anordnungen führt dann zu speziellen Konstellationen mit individuellen Wechselwirkungen und Überlappungsintegralen.

Die beispielhaften Fälle 6, 43, 44 und 46 sind solche spezielle

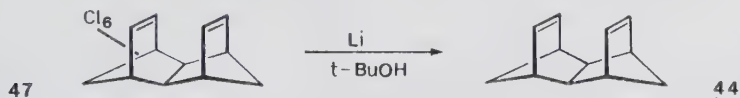


Konstellationen mit unterschiedlichen Abständen und Interorbitalwinkeln der Kombination (yx, yx).

Das dem Fall B recht nahe kommende polycyclische System **44** stellt ein nahezu ideales Modell für die Untersuchungen von homokonjugativen Wechselwirkungen dar. Zur störungsfreien Messung solcher Effekte mittels PE-Spektroskopie sind die unsubstituierten Kohlenwasserstoffe erforderlich. Andererseits sind für Photoexperimente mit auxochromen Gruppen substituierte Derivate vorteilhafter, da in diesen Fällen eine selektivere, langwelligere, energieärmere Photoanregung möglich ist. Wie an einigen anderen Fällen gezeigt werden konnte, ist aber auch die direkte Anregung einer isolierten, nicht substituierten, insbesondere homokonjugierten CC-Doppelbindung mit ungefiltertem Licht eines Hg-Hochdruckbrenners gelungen. Wir begannen deshalb unsere Untersuchungen mit dem bekannten Dien **44** sowie seinen Homologen und Benzoanalogen.

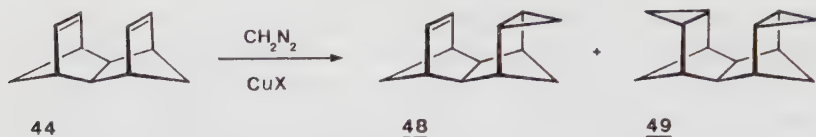
1.2 Darstellung des Homo- und Bishomodiens von **44**

Ein präparativ einfacher Zugang zu **44** ist die Enthalogenerierung des als Insektizids in großen Mengen hergestellten "Isodrins" **47** ⁽⁵⁰⁾. Als Reduktionsmittel können Li/tert.-Butanol/THF ⁽⁵¹⁾ oder Na/fl. NH₃ ⁽⁵²⁾ dienen, wobei beide etwa die gleichen Ausbeuten liefern.



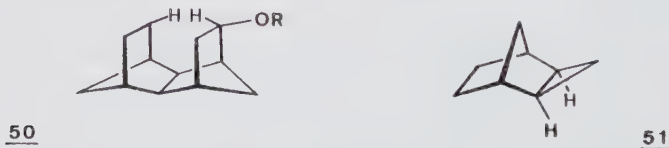
Für die Cyclopropanierung bieten sich die für die Norbornenderivate literaturbekannten Varianten an ⁽⁵³⁾. Carben- bzw. carbenoide Additionen und die 1,3-dipolare Cycloaddition an die gespannte Norbornendoppelbindung verlaufen oft mit sehr guter, die Simmons-Smith-Reaktion mit nur mäßiger Ausbeute. Die Dichlorcarben-Addition schließt sich in unserem Fall dadurch aus, daß die Dihalogencarbenaddukte an das [2.2.1]-Gerüst meist schon unter den Reaktionsbedingungen zum [3.2.1]-System sich öffnen ⁽⁵⁴⁾. Im Gegensatz dazu sind die entsprechenden Difluorcarbenaddukte stabil ⁽⁵⁵⁾. Diese würden sich folglich eignen, sind aber kaum zu enthalogenerieren ⁽⁵⁶⁾. Der zunächst eingeschlagene Weg über eine selektive, einfache carbenoide Methylenaddition an die unsubstituierte Norbornendoppelbindung im

"Isodrin" und anschließende Reduktion zu 48 scheiterte an mangelnder Reaktivität von 47 bei der Cyclopropanierung mit $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{CuBr}$. Dagegen läßt sich 44 unter den gleichen Bedingungen problemlos zu 48 und 49 homologisieren.



Von den erprobten Methoden erwies sich die Cu-I-katalysierte Zersetzung von CH_2N_2 in Ether bei 0°C als besonders vorteilhaft, da die Erzeugung des Diazomethans und dessen Umsetzung als Cu-Carbenoid mit 44 in einer Apparatur und in einem Arbeitsschritt möglich ist. Allerdings ist auch bei tieferen Temperaturen (-30°C) die Zweitcyclopropanierung zu 49 nicht zu vermeiden. Die dadurch erforderliche, wiederholte säulenchromatographische Trennung an $\text{Al}_2\text{O}_3/20\% \text{AgNO}_3$ ist mit erheblichen Ausbeuteverlusten verbunden.

48 und 49 sind durch ihre ^1H -NMR-Spektren (Abb. 1 und Abb. 2) eindeutig charakterisiert. Erwähnenswert sind die deutlich verschiedenen τ -Werte der Methin-cyclopropanprotonen in 48 ($\tau = 9.76$) und 49 ($\tau = 8.78$). Die Differenz von ca. 1 ppm resultiert aber nicht nur aus einem rein abschirmenden Effekt der benachbarten Norbornendoppelbindung auf die 9(11) - Protonen in 48, sondern auch aus einem in 49 im Betrag etwa gleichen entschirmenden Kompressionseffekt (57) zwischen den sich erheblich überlagernden van der Waalsradien der endoständigen Wasserstoffatome. Anschauliche Vergleichsdaten für 49 bezüglich van der Waalsradien liefert die kürzlich publizierte Röntgenstrukturanalyse von 50 (58) (vgl. Kap. 1.6).



In der Referenzverbindung 51 liegt der Wert für die tertiären Cyclopropanprotonen bei ca. 9.20 (59), d.h. daß der Abschirmungseffekt

der CC-Doppelbindung in **48** ca. 0.5 ppm und der Kompressionseffekt in **49** ebenfalls ca. 0.5 ppm beträgt. Eine deutliche Hochfeldverschiebung der benachbarten Olefin- bzw. Cyclopropanprotonen bewirkt ein Benzolring in diesem System, wie an anderer Stelle dieses Kapitels noch zu sehen ist. Die Zuordnung der Protonenpaare 1(8)-H bzw. 2(7)-H in **48** erfolgt in Anlehnung an die Interpretation des NMR-Spektrums von **49**. Dort liegen die 4 Brückenkopfprotonen (1,3,7,9)-H, $\tau = 7.57$ bei tieferem Feld als die Protonen (2,8)-H, $\tau = 7.92$. Eine sichere Zuordnung der Protonen an C-12 und C-13 in **48** ist nicht möglich. Bei Norbornen erscheint das Signal des über der CC-Doppelbindung liegenden 7-H-Protons bei tieferem Feld. Man könnte die 13-Methylenprotonen deshalb dem AB-Signal bei tieferem Feld zuordnen, doch könnte man auch mit einem Kompressionseffekt zwischen den 10- und 12-Methylenprotonen argumentieren, was für die 12-Methylenprotonen die tiefere Lage ergäbe. Wegen der Ähnlichkeit der gem.-Kopplung in **49** ($J_{AB} = 10$ Hz) ordnen wir das AB-Signal ($J_{AB} = 10$ Hz) in **49** der 12-Methylengruppe zu.

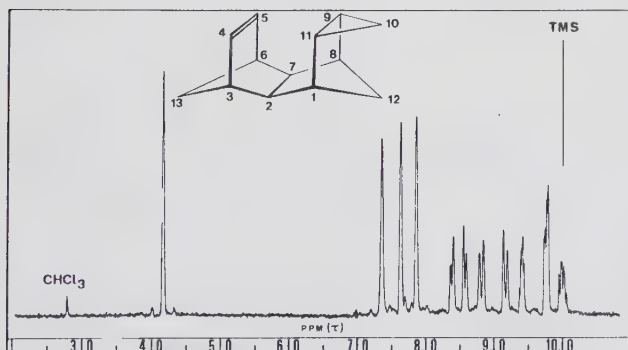


Abb. 1 180 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **48** in CDCl_3

$\tau = 4.17$	m, 4(5) - H	$\tau = 8.75$	d, 12 - H
7.32	m, 3(6) - H	9.15	d, 12 - H
7.60	m, 1(8) - H	9.40	td, 10s- H
7.82	m, 2(7) - H	9.76	dd, 9(11) - H
8.32	d, 13 s - H	10.00	dt, 10a- H
8.57	d, 13 a - H		(syn = s, anti = a)

$$J_{9,10a} = J_{11,10a} = 7.5 \text{ Hz}$$

$$J_{9,10s} \equiv J_{11,10s} = 3.5 \text{ Hz}$$

$$J_{10a,10s} = 5.5 \text{ Hz}$$

$$J_{12a,12s} = 10 \text{ Hz}$$

$$J_{13a,13s} = 7.5 \text{ Hz}$$

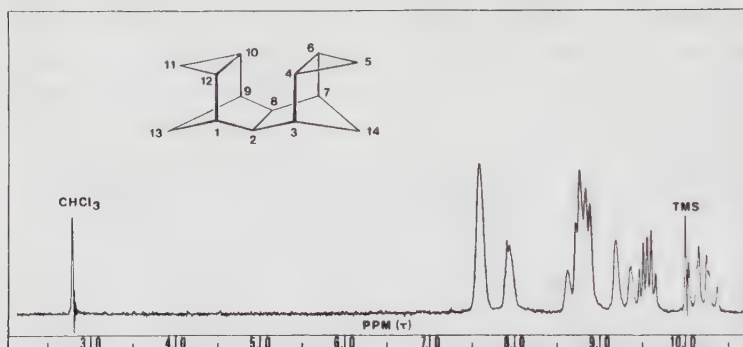


Abb. 2 60 MHz-¹H-NMR-Spektrum von **49** in CDCl₃

$\tau = 7.57$	m, 1(3,7,9) - H	$\tau = 9.25$	d, 13a(14a) - H
7.92	m, 2(8) - H	9.55	td, 5s(11s) - H
8.68	d, 13s(14s) - H _{en}	10.20	td, 5a(11a) - H
8.78	dd, 4(6,10,12)-H		

$$J_{4,5a} = J_{10,11a} = 7.5 \text{ Hz}$$

$$J_{4,5s} = J_{10,11s} = 3.5 \text{ Hz}$$

$$J_{5a,5s} = J_{11a,11s} = 5.5 \text{ Hz}$$

$$J_{13a,13s} = J_{14a,14s} = 10 \text{ Hz}$$

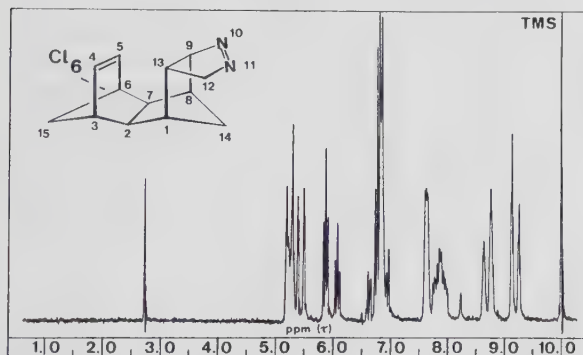
Die C_{2v}-Symmetrie in **49** macht das ¹H-NMR-Spektrum wesentlich einfacher und dem des Cyclopropanonornbornans **51** direkt vergleichbar. Außer den erwähnten Signalen der Brückenkopfprotonen beobachtet man das typische Muster für die Cyclopropanprotonen (dd, td, td) sowie ein AB-Spektrum ($J_{\text{gem.}} = 10 \text{ Hz}$) für die Methanobrücke, dessen A-Teil z.T. allerdings verdeckt ist. Dem Multiplizitätsmuster des Cyclopropanringes begegnen wir noch des öfteren, wobei aber teilweise eine Vertauschung der Signale zu beobachten ist, die auf spezielle Anisotropieeffekte verschiedener funktioneller Gruppen zurückzuführen ist.

1.2.1 Versuch einer Alternativsynthese

Ein Alternativzugang zu **48** bot sich mit der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Diazomethan an eine der Norbornendoppelbindungen im "Isodrin" **47** an. Aufgrund unterschiedlicher Elektronendichten in den beiden C-C -Doppelbindungen erwarten wir bei äquimolarem Einsatz von CH₂N₂, anders als bei **44** mit zwei äquivalenten Doppelbindungen, eine ausschließliche Monoaddition. Wie sich zeigte, rea-

giert in 47 sowohl bei äquimolarer Diazomethanmenge als auch bei Diazomethan-Überschuß nur die unsubstituierte Norbornendoppelbindung zum Pyrazolin 52.

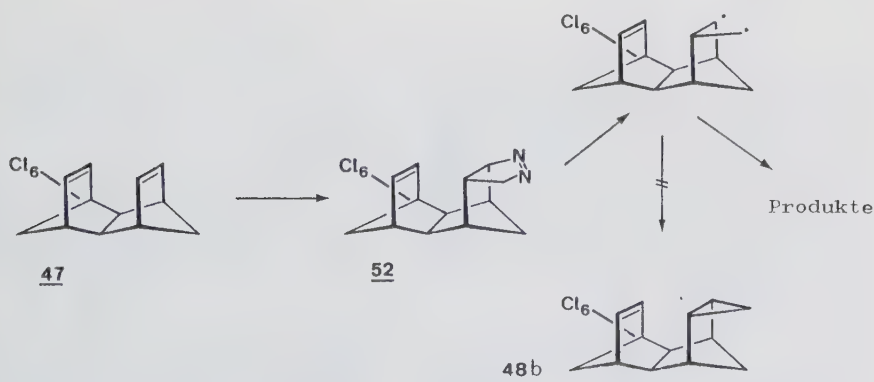
NMR-, IR- und UV-Daten belegen eindeutig die Struktur eines Δ^1 -Pyrazolins. Die Zuordnung der Signale im Protonenspektrum ergibt sich aus deren chemischer Verschiebung und Multiplizität.



$$\begin{aligned} J_{12a, 12s} &= 18 \text{ Hz} \\ J_{12a, 13} &= 9 \text{ Hz} \\ J_{12s, 13} &= 3 \text{ Hz} \end{aligned}$$

Abb. 3 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 52 in CDCl_3

$\tau = 5.26$	m,	9 - H	$\tau = 7.63$	m,	8 - H
5.35	dd,	12a - H	7.88	m,	13 - H
6.00	td,	12s - H	8.70	d,	14a - H
6.60	- m,	1(2,7) - H	9.20	d,	14s - H
7.00					



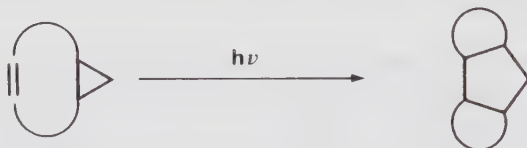
Typisch für die Δ^1 -Pyrazolin-Teilstruktur ist das AB-Spektrum der 12-Methylengruppe mit einer geminal-Kopplung von 18 Hz. Zusätzlich vorhandene vicinal-Kopplungen der 12a,12s -Protonen

mit (13)-H beweist die Addition von CH_2N_2 an die unsubstituierte CC-Doppelbindung. Die exo-Addition spiegelt sich in der diamagnetischen Verschiebung von 14s-H ($\tau = 9.20$) durch die Azogruppe wider.

Bei der Photolyse von Δ^1 -Pyrazolinen erhält man oft in sehr guten Ausbeuten die entsprechenden Cyclopropanderivate ⁽⁶⁰⁾. Doch in diesem Fall führte weder direkte, noch acetonsensibilisierte Belichtung von 52 zu 48b, wie aus der Abwesenheit von Cyclopropanprotonen in den ^1H -NMR-Spektren mehrerer Photolysate entnommen werden konnte. Auf die Isolierung der verschiedenen Photoprodukte aus den komplexen Gemischen (laut DC 4-7 Produkte) wurde verzichtet. Offensichtlich ist im Fall von 52 die transannuläre Abfangreaktion eines entstehenden radikalischen Zwischenproduktes "I" die schnellere Reaktion gegenüber dem zu 48b führenden 1,3-Ringschluß. Dieses Reaktionsverhalten ist dem in 58 gut vergleichbar (s. Kap. 1.3).

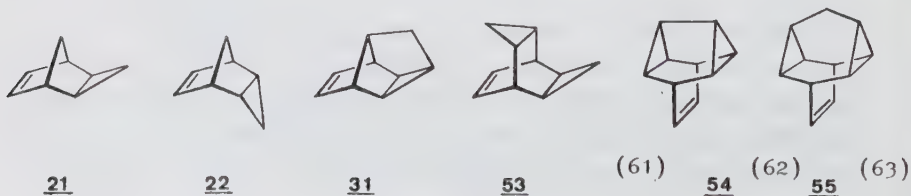
1.3 Photolyse von 48

Die $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition ist, wie schon die ersten Beispiele erkennen ließen ⁽²²⁾, signifikant von der Molekülstruktur abhängig ⁽¹⁸⁾.



Dies trifft insbesondere auf die relative Anordnung von π -Bindung und Cyclopropanring (exo, endo) zu, was sich deutlich in den Photoproduktausbeuten bei 21 und 22 widerspiegelt (Tabelle III).

In den bisher photochemisch mit Erfolg untersuchten, nicht mit auxochromen Gruppen substituierten Substraten 21, 22, 31, 53, 54 und 55 weichen die geometrischen Parameter nicht besonders stark voneinander ab, denn es handelt sich in allen Fällen um das [2.2.1]- bzw. [2.2.2]-System.

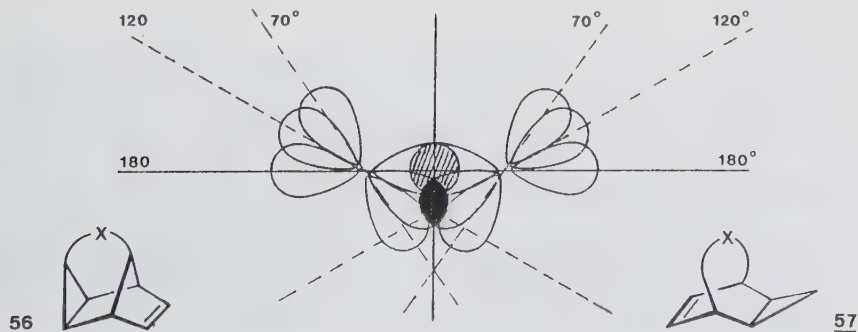


Die 1,3-Abstände und Interorbitalwinkel $\omega \neq$, die PE-spektroskopisch bestimmten Wechselwirkungsparameter $\langle \pi_s/H/e_s \rangle$ soweit vorhanden und die berichteten Photoproduktausbeuten sind in Tab. III zusammengefaßt.

Tab. III

Verbdg.	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>31</u>	<u>53</u>	<u>54</u>	<u>55</u>	<u>48</u>
ω	86	—	76	80	70	87	180
d	2.45	2.45	2.45	2.50	2.50	2.45	2.90
β	0.3	0	—	0.3	—	—	0.37
%	29	15	30	32	5	10	27

In dieser Molekülgruppe variieren offensichtlich die Interorbitalwinkel ω beträchtlich, während die Abstände d nahezu konstant sind. Greift man sich die zwei Paare 21 und 31 sowie 54 und 55 heraus, so sind die Winkeldifferenzen 10 bzw. 17°. Dies reflektiert sich selbst bei Ester-substituierten Derivaten von 21/31 in unterschiedlich langsamen und weniger spezifischen Reaktionsabläufen. Auch beim Paar 54/55 wirkt sich die Winkeldifferenz offensichtlich auf die Photoproduktausbeuten aus.



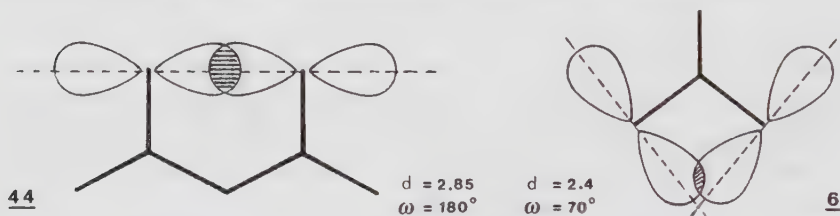
Die Korrelation zwischen Interorbitalwinkel und dem Überlappungsintegral $S_{ab} \sim \langle \pi_a/H/\pi_b \rangle$ in Abhängigkeit von der Brückenlänge (64)

$\neq$ An Molekülmodellen abgeschätzt; im Falle von gesättigtem 21 der Röntgenstrukturanalyse eines Derivates entnommen (65).

$(\text{CH}_2)_n$ z.B. bei den tri- bzw. tetracyclischen Substraten 56 bzw. 57 kann anhand der Skizze leicht erkannt werden.

Daß dies für eine π_s/e_s -Wechselwirkung ebenfalls zutrifft ist naheliegend. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Koeffizienten der Cyclopropan-Walshorbitale kleiner sind und damit bei gleichem Abstand d die π/e_s -Wechselwirkung noch empfindlicher von ω beeinflußt wird.

Aus der Skizze ergibt sich für $\omega = 180^\circ$ die größt mögliche Überlappung. Ziemlich exakt diese Anordnung von p-Orbitalen findet man im 1,6-Dien 44 vor. Den Transanularabstand d in 44 schätzen wir auf 2.85 Å, da der entsprechende Abstand im Hexachlor-Derivat 47 sich aus einer Röntgenstrukturanalyse ⁽⁶⁶⁾ zu 2.86 Å ergibt (s. Kap. 1.6.1). Einen vernünftigen Wert (2.90 Å) für das Homodien 48 erhält man aus Röntgenstrukturdaten von "Endrin" 58 ⁽⁶⁶⁾.

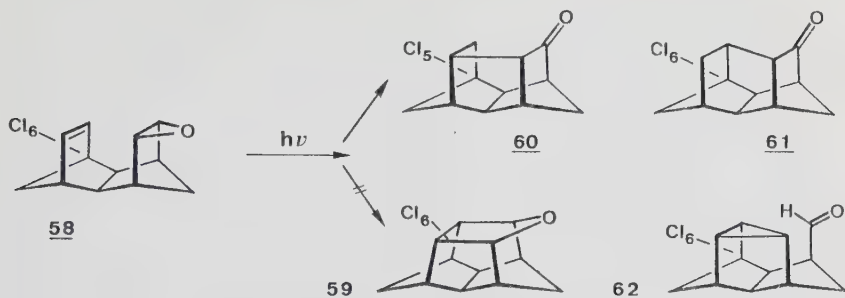


Vergleicht man diese Werte mit denen von 6 und 21, so findet man zwar wesentlich kürzere Abstände aber umso ungünstigere Interorbitalwinkel.

Es war nun interessant festzustellen, wie sich dieses gegenläufige Verhalten auf die Photochemie von 48 auswirkt. Von 44 war bekannt, daß es ähnlich wie 6 in sehr guten Ausbeuten die $(2\pi + 2\pi)$ -Photoreaktion eingeht, doch war von "Endrin" 58, welches bezüglich seines photochemischen Verhaltens im Zusammenhang mit biologischer Abbaubarkeit gut untersucht ist, kein $(2\pi + 2\sigma)$ -Photoprodukt 59 gefunden worden, sondern nur die Umlagerungsprodukte 60, 61 und 62, zu denen die C-O-Bindungsspaltung der bevorzugte Reaktionsweg ist ⁽⁶⁷⁾.

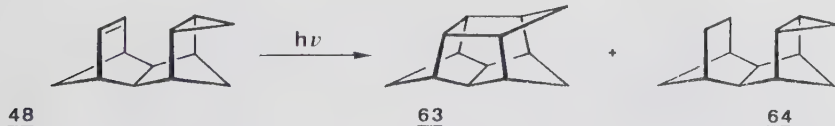
Überraschenderweise konnte erst kürzlich bei Solvolyseversuchen von 58 ein Produkt in ca. 8 % Ausbeute isoliert werden, dem die Autoren aufgrund von ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten die Käfigstruktur 59 zuordnen. Sie diskutieren unter anderem einen Carbonylylid-mechanismus und betonen, daß auch bei ihren Photolyse- und Thermolyseexperimen-

ten mit 58 kein Käfigprodukt 59 gefunden werden konnte (68).



Wegen der zwar nahezu gleichen Molekülgeometrie aber unterschiedlicher Substitution (kein Chlor, kein Epoxidring) in 48 und 58 konnte man eine abweichende Photoreaktivität erwarten. Auch die PE-spektroskopischen Ergebnisse für 48 (s. Kap. 1.5) ließen diesen Schluß zu.

Die Belichtung von 48 in CH_3CN bei -35°C führt nach ca. 100 Stunden (70 % Umsatz) zu zwei neuen Produkten im Verhältnis 1 : 1.



Nach gaschromatographischer Trennung erwies sich das Produkt mit der kürzeren Retentionszeit als das gesuchte $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloadditionsprodukt 63, was durch Vergleich der NMR-Spektren (Abb. 4) mit dem auf anderem Wege hergestelltem "Trishomopentaprisman" bestätigt wird (69).

Die Struktur wird zusätzlich durch Massenspektrum und Schmelzpunktvergleich abgesichert.

Beim Photoprodukt mit der längeren Retentionszeit entnimmt man aus dem ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 5) bei Abwesenheit olefinischer Protonen die Existenz eines Cyclopropanringes. Dies legt den Schluß nahe, daß es sich um ein Hydrierungsprodukt handelt. Aus CH-Analyse, Massenspektrum und zusätzliche Hydrierung von 48 mit Diimin wurde die Struktur 64 abgeleitet.

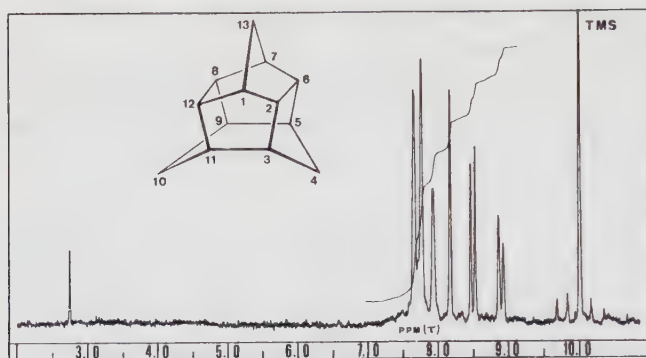


Abb. 4 180 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **63** in CDCl_3

$\tau = 7.67$	m, 2(6,8,12) - H	$\tau = 8.17$	s, 13(13') - H
7.77	m, 3(5,9,11) - H	8.50	d, 4(10) _{en.} - H
7.93	m, 1(7) - H	8.89	d, 4(10) _{ex.} - H
$J_{1,2} = 11 \text{ Hz.}$			

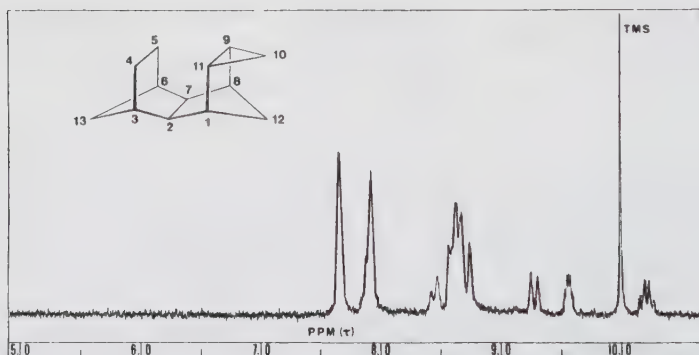


Abb. 5 180 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **64** in CDCl_3

$\tau = 7.66$	m, 1(3,6,8) - H	$\tau = 8.54 - 8.78$	mc, 4(5) _{ex.} - H
7.93	m, 2(7) - H und	und 13(13')-H, 9(11) - H	
	4(5) _{en.} - H	9.28	d, 12 _{ex.} - H, $J_{1,2} = 10 \text{ Hz}$
8.46	d, 12 _{en.} - H	9.57	m, 10 _{en.} - H
	$J_{1,2} = 10 \text{ Hz.}$	10.20	dt, 10 _{ex.} - H

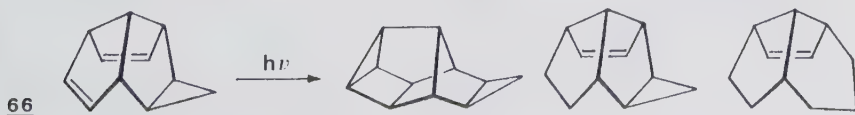
Durch die bei reinen Kohlenwasserstoffen erforderlichen hohen Anregungsenergien ($\lambda = 200 - 220 \text{ nm}$) sind zwangsläufig neben der angestrebten $(2\pi + 2\sigma)$ -Cycloaddition hohe Polymerisationstendenz und Nebenreaktionen zu beobachten. Dies erklärt die durchweg geringen Photoproduktausbeuten. Die in diesem Fall isolierte Ausbeute von 27 % liegt in der Größenordnung wie bei anderen vergleichbaren Kohlenwasserstoffen (s. Tab. III). Für derartige, von uns beobachteten photochemischen CC-Doppelbindungshydrierungen (siehe auch Kap. 2.3) und 3.5.0) gibt es in der Literatur mehrere Beispiele (22e), doch wird offensichtlich noch nicht richtig verstanden, von welchen äußeren Bedingungen derartige, sehr wahrscheinlich radikalisch verlaufende Photohydrierungen beeinflusst werden.

So wurde z.B. in unserem Arbeitskreis von EBERBACH (70) gefunden, daß der Triester 65 selbst in normalerweise inerten Lösungsmitteln wie n-Hexan, Cyclohexan und Ether zum überwiegenden Teil photohydriert wird, während die entsprechende Tricarbonsäure in Wasser weitgehend spezifisch und fast quantitativ die $(2\pi + 2\sigma)$ -Reaktion eingeht.



Überraschenderweise liefert 65 ($R = \text{CO}_2\text{CH}_3$) in reinem Acetonitril dagegen in ca. 90 % das Photocyclisierungsprodukt.

Unerklärlicherweise sind bei 31, 53, 54 und 55 keine Photohydrierungsprodukte gefunden worden. Vom selben Arbeitskreis (de Meijere) wurde aber erst vor kurzem berichtet (71), daß unter denselben Bedingungen wie bei 53, 54 und 55 (-10 bis -70°C , n-Pentan), beim Homotriquinacen 66 (-28°C , n-Pentan) neben dem $(2\pi + 2\pi)$ -Cycload-



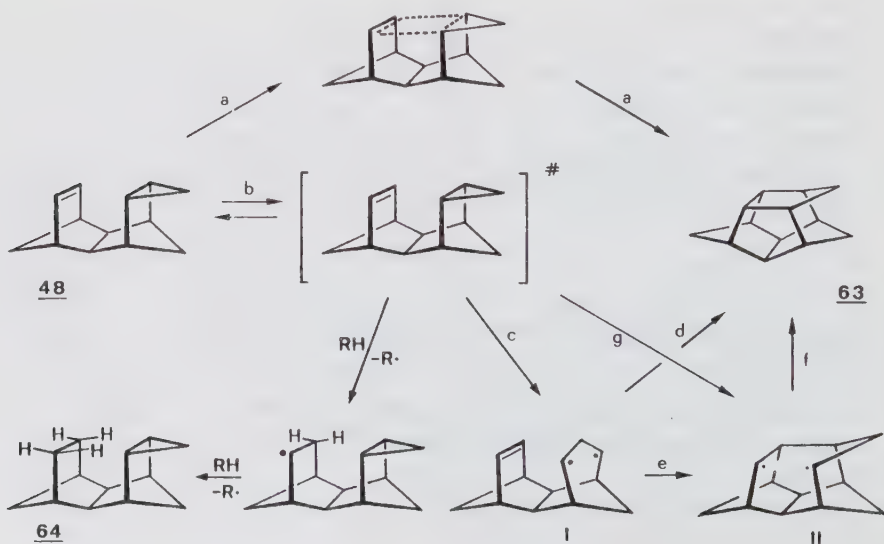
ditionsprodukt, sowohl Photohydrierung an der Doppelbindung als auch am Cyclopropanring stattfindet.

1.3.1 Zum Mechanismus der $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition

Mit den bisher bekannten Fakten zur $(2\pi + 2\sigma)$ -Photoreaktion ist eine mechanistische Aussage nur begrenzt möglich.

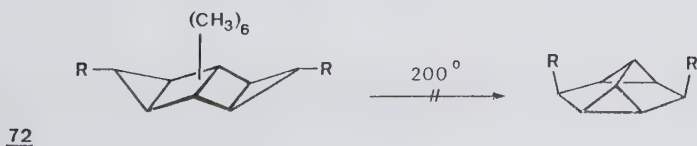
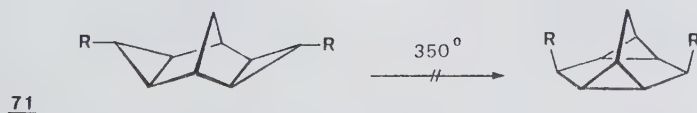
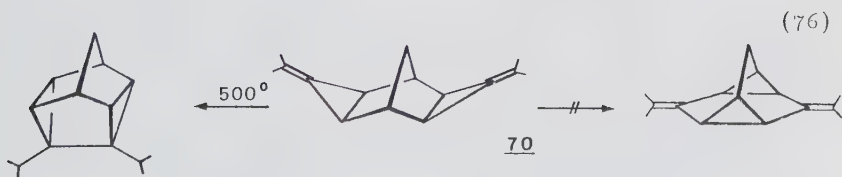
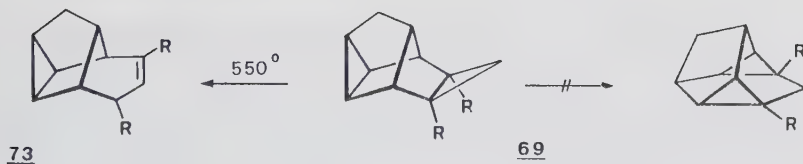
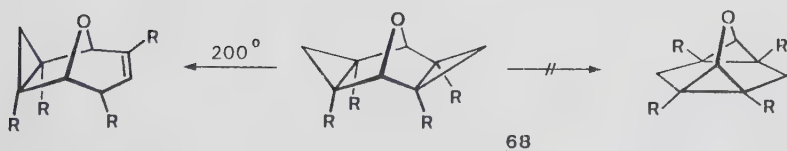
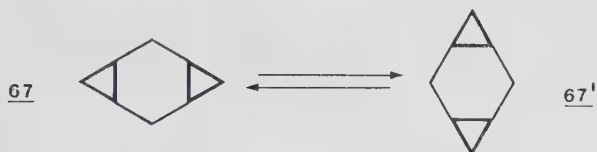
PE-spektroskopisch (18), (72) konnte zwischen π -Bindung und Walsh-orbitalen des Cyclopropanringes zumindest im Grundzustand eine beträchtliche, wenn auch weniger starke homokonjugative Wechselwirkung als in den entsprechenden Dienen nachgewiesen werden, während sich aus dem Vergleich der Elektronenanregungsspektren (22a), z.B. von Norbornen und **21** keine reelle Aussage zur Homokonjugation machen läßt.

Da bisher in keinem Fall eine triplettsensibilisierte $(2\pi + 2\sigma)$ -Cycloaddition beobachtet wurde, kann man vermuten, daß vom Triplettzustand des angeregten Chromophors (isolierte, substituierte oder unsubstituierte CC-Doppelbindung bzw. homokonjugiertes Vinylcyclopropan-System) induzierte diradikalische Zwischenstufen nicht verantwortlich sind. Möglich ist aber, daß das direkt angeregte, homokonjugierte Vinylcyclopropansystem (b) ohne Bindungsbildung vom Singulettzustand in den Grundzustand zurückfällt und die dabei freiwerdende Energie über eine disrotatorische Cyclopropanringöffnung zur Ausbildung des Diradikals I führt (Weg c). Dieses kann nach HOFFMANN (73) entweder synchron (Weg d) an die benachbarte CC-Doppelbindung zu **63** cycloaddiert werden oder zweistufig über das Diradikal II ebenfalls zu **63** führen (Weg e, f).



Nicht ausgeschlossen erscheint Weg g, der in Analogie zu dem bei den [2.2.x]-Systemen postulierten Mechanismus zu verstehen ist ⁽³²⁾. Unwahrscheinlich ist ein synchroner Reaktionsablauf (Weg a).

1.4 Thermolyse von 49



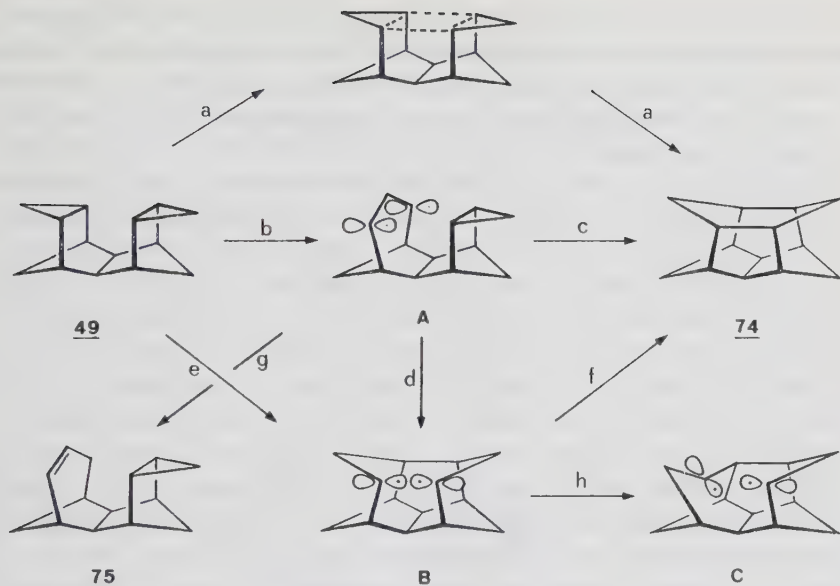
Im Bishomodien 49, welches bei der Homologisierung von 44 in erheblichen Mengen mitgebildet wird, erscheinen uns die stereo-elektronischen Voraussetzungen für die schon früher in unserem⁽⁷⁴⁾ und in anderen Arbeitskreisen⁽⁷⁵⁾ angestrebte $(2\sigma + 2\sigma)$ -Cycloaddition besonders vorteilhaft. Zudem waren im Gegensatz zu den am Bicyclo[2.2.1]-gerüst neu zu bildenden Cyclopropanringe hier relativ spannungsfreie Cyclopentanringe zu erwarten, während im Fall von 67 bzw. 67' eine Automerisierung $\neq$ bzw. Rückreaktion sehr wahrscheinlich ist.

So ist z.B. 71 ($R = E$) bis $350^\circ C$ stabil^(75b) und 69 ($R = H$) reagiert erst oberhalb $350^\circ C$ unter H-Wanderung zu 73^(75a). Selbst in 70 wird die Isomerisierung durch die Allylaktivierung der exo-Methylengruppen an den Dreiringen nicht erzwungen. Auch die durch Estergruppen (E) aktivierten Derivate 68 und 69⁽⁷⁴⁾ öffnen erst bei $200^\circ C$, reagieren dann aber nicht transanular, sondern unter 1,2-H-Wanderung zu α, β -ungesättigten Estern. Überraschenderweise ebenfalls stabil bis $200^\circ C$ sind die Bishomodiene 72 des Hexamethyldewarbenzols⁽⁷⁷⁾.

So war auch bei 49 eine sehr gute thermische Beständigkeit zu erwarten. Dennoch schien aufgrund der außergewöhnlich günstigen stereo-elektronischen Verhältnisse die Cycloaddition hier nicht ausgeschlossen. Die zwei annelierten Cyclopropanringe in 49 bilden einen idealen Interorbitalwinkel von ca. 180° , während in 68 der vergleichbare Winkel nur etwa 120° beträgt. Allerdings wird der Transanularabstand in 49 durch erhebliche Van der Waals-Abstoßung der Cyclopropan-H-Atome ähnlich wie bei 50 auf ca. $3.2 \text{ \AA}$ aufgeweitet (s. Kap. 1.6.1), was eine signifikante, homokonjugative Wechselwirkung der beiden Dreiringe im Grundzustand von vornherein ausschließt; andererseits könnte die Van der Waals-Abstoßung eine Cyclopropan-bindungsspaltung auch erleichtern. Werden jedoch die Walsh-Orbitale unter Ausbildung von zwei p-ähnlichen Orbitalen zum Diradikal A geöffnet, so ist die transanulare Überlappung im teilweise eingeebneten Sechsring offensichtlich vorteilhafter als der vergleichbare diradikalische Übergangszustand in den Bishomonorbornadienen.

$\neq$ Unter Automerisierungen sind Isomerisierungen zu verstehen, bei denen sich die Strukturformel nicht ändert (78), z.B. Bullvalen und Barbaralan.

Schema II



Für die gegenseitige Abreaktion zweier Cyclopropanringe sind die in Schema II dargestellten, mechanistisch unterschiedlichen Wege a - h denkbar. Weg a, der von HOFFMANN⁽⁷⁹⁾ als synchron, thermisch "verbotener" Prozess klassifizierte Reaktionsablauf, konnte in den bisherigen Versuchen nicht gefunden werden.

Abb. 6 zeigt die Linearkombination ψ_1 und ψ_2 (HOMO's) zweier wechselwirkender Cyclopropanringe.

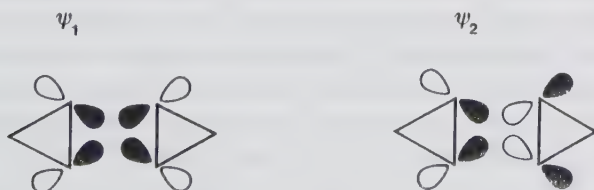
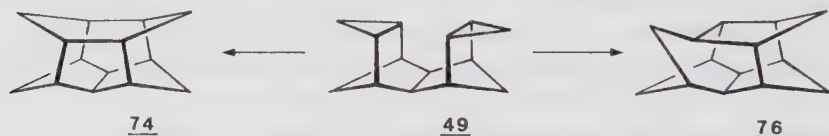


Abb. 6

Die thermisch nicht erlaubte Reaktion doch noch zu erzwingen führt durch Zufuhr beträchtlicher Aktivierungsenergie über die homolytische Spaltung eines Cyclopropanringes (ca. 50 kcal) zum 1,3-Diradikal A (Weg b), dessen Weiterreaktion entweder synchron (homokonjugative Wechselwirkung zweier radikalischer p-Orbitale mit dem Walsh-Orbital des benachbarten Dreiringes, Weg c) oder

zweistufig über das Diradikal B (Weg d) zum Tetrahomopentaprisman erfolgen kann. Weitere Stabilisierungsreaktionen des Diradikals A sind die 1,2-H-Wanderungen zum Olefin 75 (Weg g) und zum Diradikal C (Weg h), sowie dessen Rekombination zum polycyclischen Kohlenwasserstoff 76.

In Erwartung sehr hoher thermischer Beständigkeit von 49 führten wir die Pyrolyseversuche in der Gasphase (N_2 -Atmosphäre) durch und begannen mit einer Temperatur von $500^\circ C$. Unter diesen Bedingungen wurde nahezu das gesamte eingesetzte Produkt unverändert zurückgewonnen. Die Pyrolyse bei $750^\circ C$ lieferte dann allerdings nur noch 15 % der eingesetzten Produktmenge in Form eines gelben Öls, während der Rest verkohlt bzw. polymerisiert war. Nach den beiden ersten unbefriedigenden Pyrolyseversuchen wählten wir eine Temperatur von ca. $650^\circ C$. Wie sich zeigte, war die Polymerisation nur noch gering und laut GC-Analyse hatte sich ein Hauptprodukt (65 %) neben mindestens 4 weiteren aliphatischen Nebenprodukten gebildet, deren Anteile jeweils zwischen 5 - 10 % lagen, doch durch präparative Gaschromatographie nicht rein isoliert werden konnten. Auf ihre Charakterisierung wurde verzichtet.



Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes wies in sehr geringem Umfang auch eine aromatische Komponente aus, während im Bereich für Olefinprotonen ebenfalls nur geringfügige Absorptionen zu finden waren (kein oder wenig 75). Bei dem durch präparative Gaschromatographie isolierten Hauptprodukt handelt es sich laut MS-Daten und Elementaranalyse um ein Isomeres von 74.

Im 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 7) fehlen Signale olefinischer und Cyclopropanprotonen; zudem weist es keinerlei Symmetrie aus (nicht 74). Das ^{13}C -NMR-Spektrum spricht für 14 verschiedene C-Atome, wovon 10 Methin-C-Atome und 4 Methylen-C-Atome sind. Damit wird für den gesättigten $C_{14}H_{18}$ -Kohlenwasserstoff die Struktur 76 wahrscheinlich, die möglicherweise über die Diradikale A, B und C entstanden ist. Sicherlich lassen sich zu einem polycyclischen $C_{14}H_{18}$ -Kohlenwasserstoff mit den genannten spek-

troskopischen Daten noch viele andere isomere Strukturen konstruieren, doch erscheinen Struktur und Reaktionsweg recht plausibel. Gewissheit könnte nur eine Röntgenstrukturanalyse bringen. Auch detailliertere NMR-spektroskopische Untersuchungen wie z.B. spezifische Entkopplungsexperimente würden letztlich nicht zur vollständigen Klärung beitragen und wurden deshalb nicht in Erwägung gezogen.

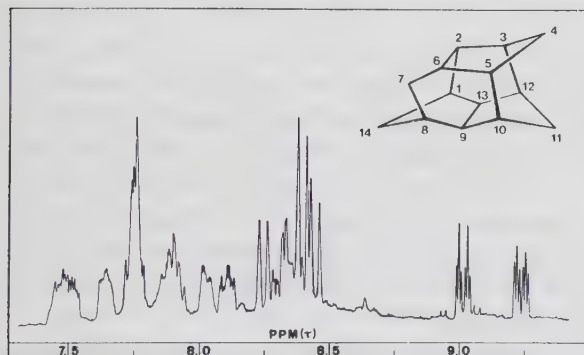
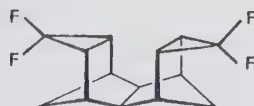


Abb. 7 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **76** in CDCl_3

Eine mehr als spekulative Zuordnung im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum war nicht möglich. Für die Realisierung einer $(2\sigma + 2\sigma)$ -Cycloadition in diesem oder anderen, ähnlich vorteilhaften Systemen wie z.B. **42** und **43** erscheinen uns die entsprechenden Bisaddukte von Difluorcarben $^{\cdot}\text{CF}_2$ an die genannten Diene sehr geeignet. Denn wie sich aus Untersuchungen am Norbornadien ergibt (55), wird die der CF_2 -Gruppierung gegenüberliegende Cyclopropanbindung geschwächt, die Ringspannung beträchtlich erhöht (80), und damit die Aktivierungsenergie für die homolytische Dreiring-Bindungsspaltung erheblich gesenkt.



Zugleich erweist sich Fluor als schlechte Wanderungsgruppe bei der disrotatorischen Cyclopropanöffnung und fördert dadurch nicht wie Chlor und Brom die Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung. Ähnliche "hyperkonjugative" Effekte könnte die CF_3 -Gruppe zeigen, doch wäre diese Gruppe bei endo-Stellung sehr viel ungünstiger.

1.5 PE-Spektroskopie im Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4.9-dien - System

Wechselwirkungen nicht konjugierter π -Systeme waren in den letzten zehn Jahren sowohl unter theoretischem als auch unter experimentellen Gesichtspunkten ein interessantes Forschungsfeld. Wie sich zeigte, ist die Messung solcher Wechselwirkungen durch die Bestimmung der Differenz der Ionisierungspotentiale zwischen den wechselwirkenden Mehrfachbindungen eines Systems und dem analogen, nicht zur Wechselwirkung befähigten Systems am besten geeignet. Die Methode der Wahl zur Messung von Ionisierungspotentialen ist die Photoelektronenspektroskopie ⁽⁶⁾.

Grundlage der PE-Spektroskopie ist die bekannte Photoionisation eines Moleküls zu seinem Radikalkation:



Als Photonenquelle wird eine Helium-Entladungslampe mit der Energie $h\nu = 21.21 \text{ eV}$ verwendet ⁽⁸¹⁾. Die durch diese Lichtquelle emittierten Elektronen besitzen bestimmte kinetische Energien, wodurch indirekt die vertikalen Ionisierungsenergien eines Moleküls gemessen werden können. Diese meßbaren Energieniveaus stellen die Differenz zwischen dem Molekül-Grundzustand und den diversen Zuständen seines Radikalkations dar. Die Interpretation der gemessenen Signale im Sinne der Einelektronen-MO-Modelle basiert auf der Annahme der Gültigkeit des Koopmans-Theorems ⁽⁸²⁾ ($\text{IE}_j^v = -\epsilon_j^{\text{SCF}}$), wonach die gemessenen Ionisierungsenergien bei unveränderter Molekülgeometrie mit den nach dem SCF-Verfahren berechneten Orbitalenergien (ϵ_j^{SCF}) vergleichbar sind.

Die Wechselwirkungen sind, wie PE-spektroskopisch festgestellt werden konnte, stark konfigurationsabhängig, wobei sich direkte (through space)- und indirekte oder hyperkonjugative (through bond)-Effekte unterscheiden lassen; je nach System sind diese mehr oder weniger intensiv vorhanden. Dabei können die beiden Kopplungsmechanismen gleichgerichtet oder gegenläufig sein ^{(83), (84)}. Paradebei-

spiele dieser Art sind 6 , 36 und 77 .



6



36



77

Im 1,4-Dien findet man eine nahezu reine "through space"-Wechselwirkung. Im 1,5-Dien 36 sind beide Wechselwirkungsmöglichkeiten feststellbar, die jedoch im Einklang mit der Theorie gegenläufig sind, sich also gegenseitig zu kompensieren vermögen. In 77 dagegen ist aus geometrischen Gründen eine direkte Wechselwirkung unmöglich, dafür aber die Gelegenheit geboten, den reinen "through bond"-Effekt in 1,5-Dien-Systemen zu studieren. Das selbe gilt auch für 8 (36), (5b).

Sucht man nach geeigneten Modellen (83), bei denen die π -Bindungen durch vier σ -Bindungen getrennt sind, also nach 1,6-Dienen, deren Geometrie zugleich "through space"- und "through bond"-Effekte zulassen, so bietet die Literatur nur zwei Systeme, nämlich 44 und 79 , wobei aber von letzterem nur zur PE-Spektroskopie nicht geeignete Derivate bekannt sind (85).



78



44



79



80

Aus den Orbital-Darstellungen I-IV für 44 und die Vergleichsverbindung 78 ergibt sich die Gleichsinnigkeit der beiden Kopplungsmechanismen.

I



II



III



IV



Die in unserem Arbeitskreis (86) begonnenen PE-spektroskopischen Untersuchungen an 44 führten zur intensiveren Bearbeitung dieses Systems im Rahmen dieser Dissertation.

So konnten aus den ersten PE-Ergebnissen zwar Aussagen über die

"through bond"-Wechselwirkung gemacht werden, doch zur exakten Bestimmung eines "through space"-Wechselwirkungsparameters war die Ermittlung der Basisenergie erforderlich. Das dafür in Frage kommende, bekannte Monoen 81 ^(51a) wurde durch gezielte, partielle Hydrierung mit N_2H_2 aus 44 hergestellt.

Das aus dem PE-Spektrum von 81 (s. Abb. 8) entnommene π -Energie-niveau diente auch bei der PE-Analyse von 48 und 98 als Bezugswert der Basisenergien.

Basisenergien in 44 und 48 :

Vergleicht man IP_2 von 78 (-8,90 eV), welches mit IP_1 von Norbornen (5a) übereinstimmt und deshalb durch das MO-Bild II symbolisiert wird mit IP_1 von 81 (s. Tabelle IV), so stellt man eine Erniedrigung von $IP_{1,v}$ um 0,3 eV fest. Dies könnte auf die in 81 denkbare, destabilisierende Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen der CC-Doppelbindung und den σ -Orbitalen der endständigen CH-Bindungen zurückzuführen sein.



81



82



83



84

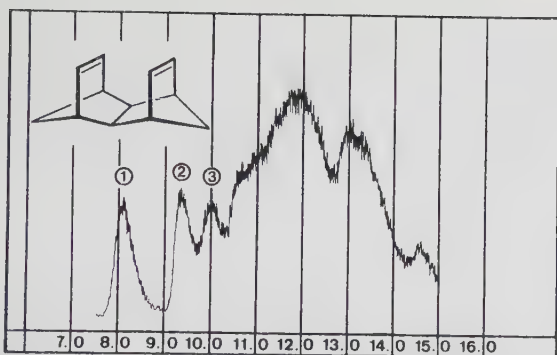
Tabelle IV : Vertikale Ionisierungspotentiale ($IP_{v,n}$) gemäß

$$\epsilon = -IP_{v,n}$$

Alle Werte sind in eV angegeben ⁺.

Verbdg.	<u>44</u>	<u>78</u>	<u>81</u>	<u>48</u>	<u>49</u>	<u>82</u>	<u>83</u>	<u>84</u>
IP_1	8.10	8.45	8.60	8.80	8.65	9.45	9.50	8.95
IP_2	9.35	8.90	9.70	9.70	9.50	9.90		10.55
IP_3	10.00	10.10		10.00	9.90			

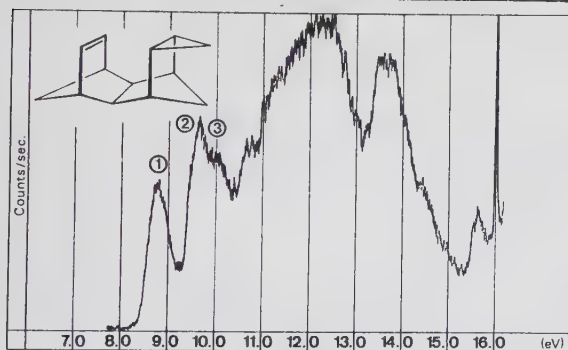
⁺ Fehler : ca. $\pm$ 0.05 eV.



$$IP_1 = 8.10 \text{ eV}$$

$$IP_2 = 9.35 \text{ eV}$$

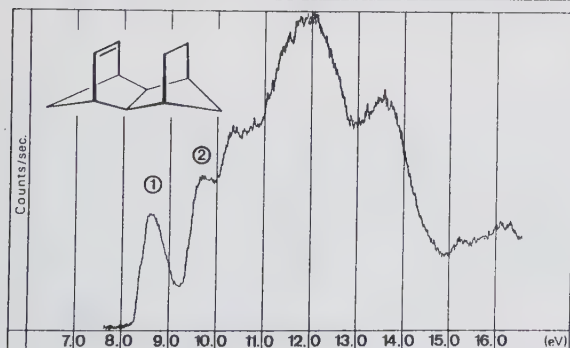
$$IP_3 = 10.00 \text{ eV}$$



$$IP_1 = 8.80 \text{ eV}$$

$$IP_2 = 9.70 \text{ eV}$$

$$IP_3 = 10.00 \text{ eV}$$



$$IP_1 = 8.60 \text{ eV}$$

$$IP_2 = 9.70 \text{ eV}$$

Abb. 8 Photoelektronen-Spektren der Verbindungen
44 (⁸⁶) 48 und 81 . He (I α) = 21.21 eV.

Diese Wechselwirkung ist, wie sich aus Modellbetrachtungen ergibt, in Norbornen 84 und 78 erheblich geringer und somit vernachlässigbar. Im folgenden bezeichnen wir diesen Effekt als Transanular-Spannungs-Effekt (TAS) und setzen deshalb für die π -Basisorbitale in 44, 48 und 98 (s. Kap. 1.8) die um den TAS-Effekt korrigierte Basisenergie -8.90 eV ein (s. Orbitalkorrelations-Diagramm Abb.9).

"Through space"-Wechselwirkung in 44 :

Aus der im PE-Spektrum von 44 beobachteten Aufspaltung von 9.35 - 8.10 = 1.25 eV ergibt sich zusammen mit der Basisenergie von 8.90 eV aus 81 ein "through space"-Anteil von 0.9 eV und da in diesem System die "through bond"-Kopplung gleichsinnig ist, ein "through bond"-Anteil von 0.35 eV (s. Abb. 9). Daraus errechnet sich nach

$$\frac{I_v}{2} = (I_{v,2} - I_{v,1})/2 = \beta = \langle \pi_a / \mathcal{H} / \pi_b \rangle = -0.45 \text{ ein Wechselwirkungssystem von } -0.45 \text{ eV, der damit etwas größer ist als derjenige im Norbornadien } \underline{6} \text{ } (-0.40 \text{ eV}).$$

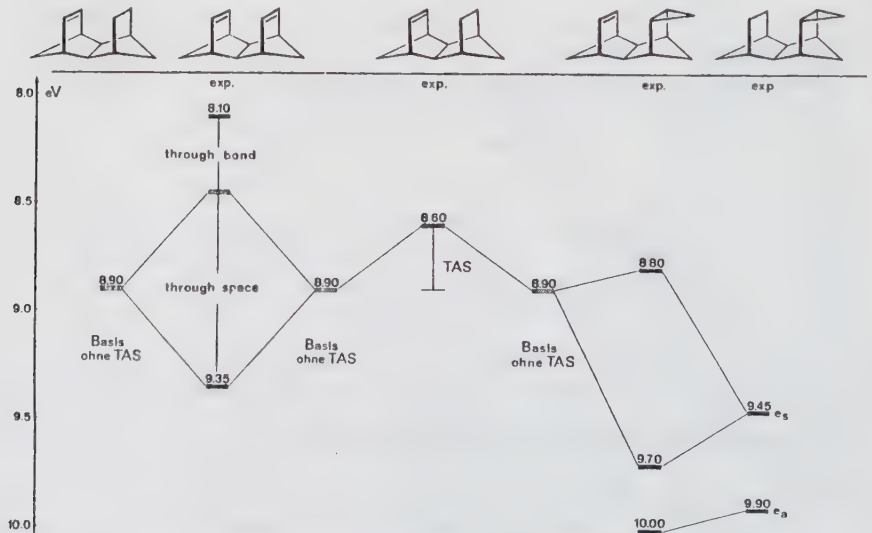
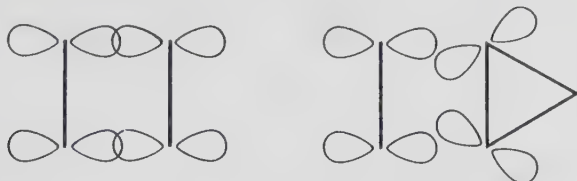


Abb. 9 Orbitalkorrelations-Diagramm der Verbindungen 44, 48 u. 81

"through space" -Wechselwirkung in 48 :

Wie gezeigt werden konnte, ist die homokonjugative "through space" -Wechselwirkung zwischen π -Orbitalen und e_s -Walshorbitalen des Cyclopropanringes bei vergleichbaren geometrischen Parametern (d, ω) geringer als zwischen reinen π -Orbitalen (18).



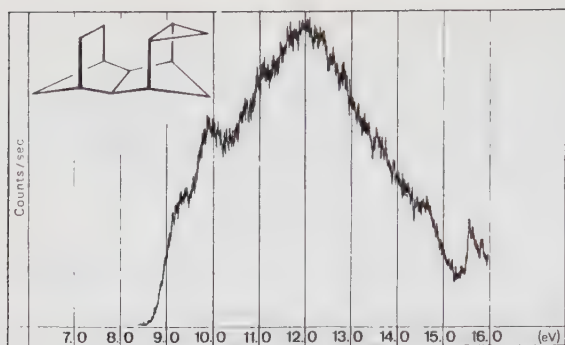
Das Paradebeispiel dafür ist der Vergleich zwischen Cyclopropano-norbornen 21 (-0.30 eV) und Norbornadien 6 (-0.40 eV).

Es war nun wichtig zu wissen, ob die günstigeren stereoelektronischen Voraussetzungen von 48 gegenüber 6 (s. Kap. 1.2), sich beim Vergleich von 21 und 44 ebenfalls im Parameter $\beta = \pi / H/e_s$ niederschlagen. Aus den PE-Spektren von 48, 81 (s. Abb. 8) und 82 (Abb. 10) erhält man unter der Voraussetzung $\epsilon_n = -IP_{v,n}$ die notwendigen Orbitalenergien ϵ (s. Tab. IV) zur Berechnung von β nach folgender Formel (18),

$$\beta^2 = \left(\frac{\epsilon(1) - \epsilon(2)}{2} \right)^2 - \left(\frac{\epsilon(\pi) - \epsilon(e_s)}{2} \right)^2$$

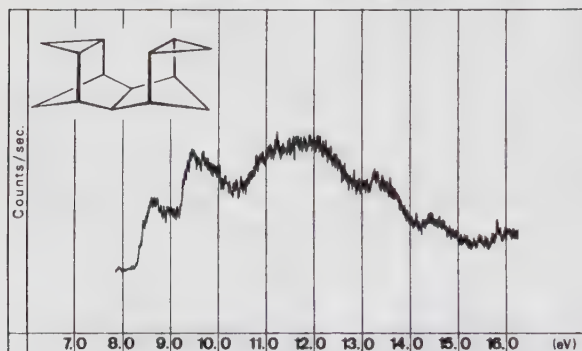
wobei $\epsilon(1)$ und $\epsilon(2)$ die gemessenen Ionisierungspotentiale $IP_1(\pi)$ und $IP_2(e_s)$ von 48, $\epsilon(\pi)$ das Basisorbital aus 81 ohne TAS und $\epsilon(e_s)$ das symmetrische Walsh-Orbital aus 82 ist. Durch Einsetzen der Werte errechnet sich für 48 ein β -Parameter von -0.37 eV. Dieser gegenüber 21 um 0.07 eV größere Wert deutet ebenfalls auf die postulierten günstigeren Überlappungsmöglichkeiten im System 44 hin, hatte jedoch auf die $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition bezüglich Ausbeute keinen Einfluß.

Auffallend im PE-Spektrum von 49 ist das tiefliegende erste Ionisierungspotential $IP_1 = 8.65$. Über eine mögliche "through space" - Wechselwirkung zwischen Cyclopropanringen wie sie z.B. in 48, 176 und 263 denkbar wären, wurden bisher noch keine Untersuchungen durchgeführt.



$$IP_1 = 9.45 \text{ eV}$$

$$IP_2 = 9.90 \text{ eV}$$



$$IP_1 = 8.65 \text{ eV}$$

$$IP_2 = 9.50 \text{ eV}$$

$$IP_3 = 9.90 \text{ eV}$$

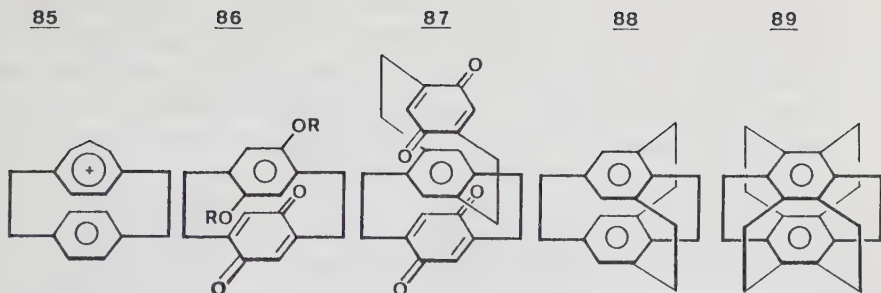
Abb. 10 Photoelektronen-Spektren der Verbindungen
82 und 49 . He ($I\alpha$) = 21.21 eV.

1.6 Synthese des "Dimethanonaphtacens" 90

Die von CRAM eingeleitete Chemie der Cyclophane hat in den letzten Jahren sowohl in präparativer wie theoretischer und spektroskopischer Hinsicht beachtliches Interesse gefunden und großen Aufschwung genommen (87).

Einige Beispiele aus der jüngsten Zeit verdeutlichen das physikalisch-chemische Interesse an dieser Verbindungsklasse wie z.B. die orientierungs- und abstandsabhängige Simulation von CT-Wechselwirkungen in Donor-Acceptor-Systemen wie 85, 86 und 87 (88), (89), (90).

Aber auch den neutralen Vertretern ohne Donor-Acceptor-Wechselwirkung gilt nach wie vor großes präparatives Interesse. So sind erst kürzlich das [2.2.2.2]-Cyclophan 88 (91) und das [2.2.2.2.2.2]-Cyclophan 89 (92) synthetisiert worden.

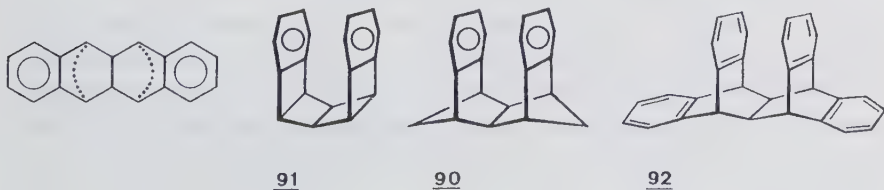


Cyclophane sind hinsichtlich ihrer Photochemie wenig untersucht⁽⁹³⁾, Ausnahmen sind chinoide Abkömmlinge⁽⁹⁴⁾, m-Cyclophane⁽⁹⁵⁾, Naphthaleno- und Anthracenophane⁽⁹⁶⁾.

Interessant und naheliegend war deshalb die Fragestellung, ob die sich von 44 ableitende, dibenzoannelierte Verbindung 90 mit "phan"-artiger "face to face" -Anordnung der beiden Benzolringe, sich hinsichtlich homokonjugativer Effekte und Photochemie ähnlich verhält wie 44 und 48.

90 kann als dreifach verbrücktes Dibenzo-deca-1,6-dien und somit als 3.3-ortho-Cyclophan aufgefaßt werden. Während nicht syn-fixierte Benzocycloalkene erwartungsgemäß keine besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften besitzen, sind solche bei 90 wegen der speziellen dreifachen Fixierung vor auszusehen; dabei spielt die Bindungslänge eine wesentliche Rolle. Wirksam sind nur Null-brücken, Einer-brücken und Zweier-brücken, wobei im Molekül 91 mit ausschließlich Null-brücken die beiden Benzolringe in die kürzeste Distanz gezwungen werden.

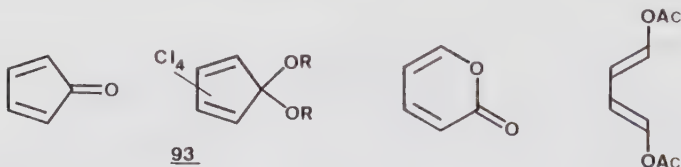
In diese Reihe passt das "Janusen" 92⁽⁹⁷⁾, welches aber hinsichtlich seiner homokonjugativen Wechselwirkungen und seines photochemischen Verhaltens noch nicht untersucht war. Für unsere Photolyseversuche verwendeten wir das entsprechende Dicarbonsäure-anhydrid (s. Kap. 1.8.4).



Eine Diels-Alder-Reaktion als letzter Schritt bei der Synthese von 90 ist zwar wie bei der Darstellung des "Janusens" 92 formal denkbar, doch müßte man dann mit Isoinden arbeiten und zudem würde man sehr wahrscheinlich ohne spezielle Substitution in 7-Position von Benzonorbornadien nur das exo-endo-Produkt erhalten.

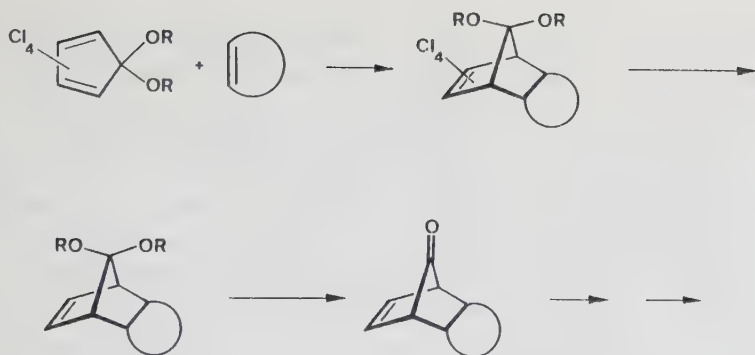


Daher suchten wir nach Alternativsynthesen zur Einführung von Benzolringen in 44. Zur Benzoannellierung bestens geeignet sind Diels-Alder-Reaktionen mit Cyclopentadienen, Cyclohexadienen oder Butadienen, die gute "Abgangsgruppen" wie CO, CO₂ bzw. Acetat besitzen. Die in der Literatur zu diesem Zweck verwendeten Dienkomponenten sind das Tetrachlorcyclopentadienon- bzw. dessen Ketal (98), α -Pyron (99) und Diacetoxy-butadien (100).

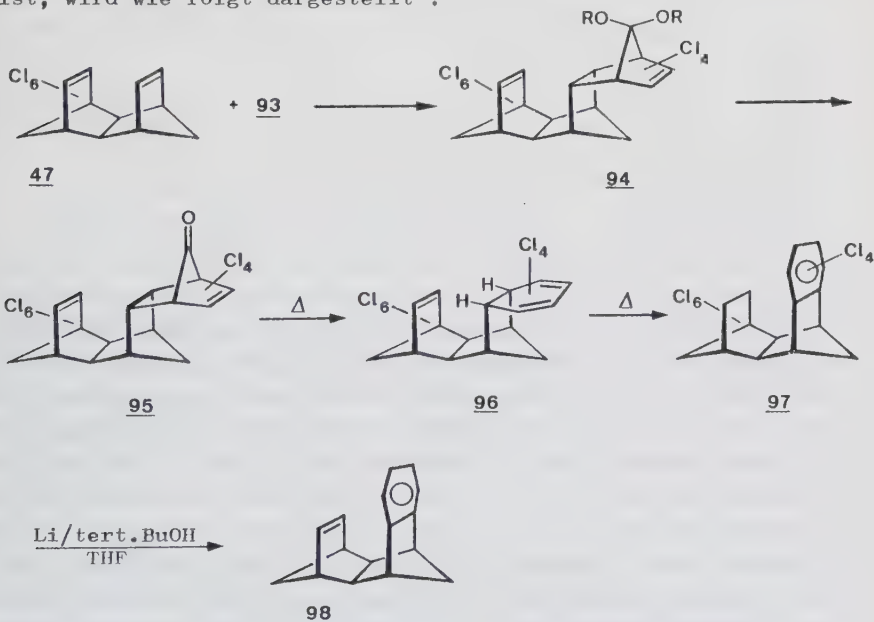


Einfach und billig zugänglich und daher oft benutzt ist das Tetrachlorcyclopentadienon-dimethylketal 93 (¹⁰¹). Das unsubstituierte Cyclopentadienon (¹⁰²) und dessen Dimethylketal (¹⁰³) sind wegen schneller Dimerisierung für Anellierungsreaktionen wenig geeignet. Nur bei besonders reaktionsfähigen Dienophilen wie z.B. p-Benzoquinon kann die Diels-Alder-Reaktion mit der Dimerisierung erfolgreich konkurrieren (¹⁰³).

Die Benzoannellierung mit dem Ketal 93 verläuft dann nach folgendem allgemeinen Schema (s. auch Kap. 2.6.1) :

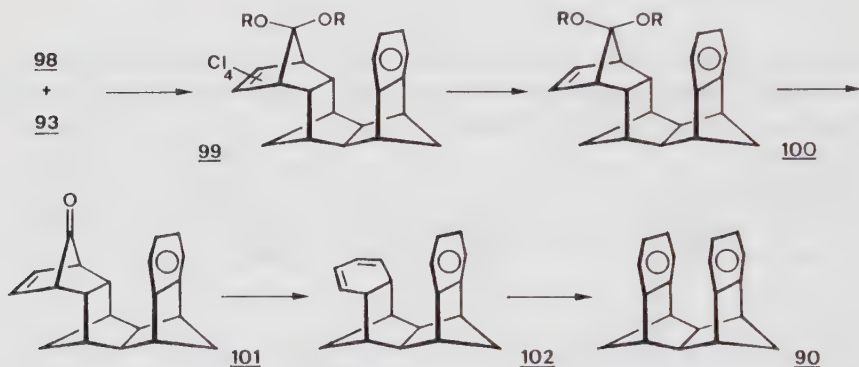


Das in der Literatur beschriebene Monobenzoderivat 98 ⁽¹⁰⁴⁾, dessen Vorstufe ebenfalls das leicht verfügbare Insektizid "Isodrin" 47 ist, wird wie folgt dargestellt :



Durch Modifizierung der Reaktionsfolge (Eintopf-Verfahren) d. h. ohne Isolierung der Zwischenstufen 95 und 96, wurde hinsichtlich Arbeits- und Zeitaufwand eine wesentliche Verbesserung erzielt. Dies blieb ohne Auswirkung auf die Ausbeute von 98. Sie lag durchschnittlich bei 50 - 60 %. Die Ausbeuten für die eingesparten Zwi-

schenprodukte 95 und 96 werden in der Literatur mit 81 % bzw. 70 % angegeben. Die Reaktion 96 $\rightarrow$ 97 ist eine "dyotrope" Umlagerung (s. Kap. 2.5), die in diesem speziellen Fall zur intramolekularen Dehydrierung bzw. Hydrierung führt. Dies hat den Vorteil, daß eine zusätzliche Dehydrierungsreaktion überflüssig wird. Bei der Einführung eines zweiten Benzolringes in 98 ist allerdings mit einer dyotropen Umlagerung nicht zu rechnen. Formal ist sie möglich, doch wäre dies ein Fall einer Automerisierung (s. S.24) Für 90 bot sich folgende 5-stufige Synthese an:



Bei der Addition von 93 an 98 zu 99 wurden bei verschiedenen Ansätzen (Chlorbenzol, Brombenzol, o-Dichlorbenzol) unter Rückflußbedingungen oder ohne Lösungsmittel (130 °C) unter N₂-Atmosphäre Ausbeuten zwischen 60 - 80 % erzielt. Brombenzol war wegen den in erheblichem Ausmaß auftretenden schwarzen, teerigen Rückständen am wenigsten geeignet. Das ¹H-NMR-Spektrum (s. Abb. 11) ist mit der erwarteten Struktur im Einklang. Es zeigt zwei Singulets für die verschiedenen Methoxygruppen, sowie vier Multipletts für die vier unterschiedlichen Brückenkopfprotonen. Außerdem lassen sich das relativ scharfe Signal bei $\tau = 7.80$, $\omega_{1/2} = 4$ Hz der Methylengruppe im Benzonorbornenteil sowie die Signale des AB-Spektrums $\tau = 8.30$ u. 8.82 der Methylengruppe unter dem Tetrachlornorbornen-Teil des Moleküls zuordnen. Von den vier Signalen für die Brückenkopfprotonen ist ohne zusätzliche Entkopplungsexperimente nur das bei tiefstem Feld liegende als "benzylischer Brückenkopf" ausgewiesen. Die im ¹H-NMR-Spektrum nicht sichtbare, da dichlorsubstituierte CC-Doppelbindung gibt sich im IR-Spektrum durch die charakteristi-

sche Frequenz bei 1600 cm^{-1} zu erkennen.

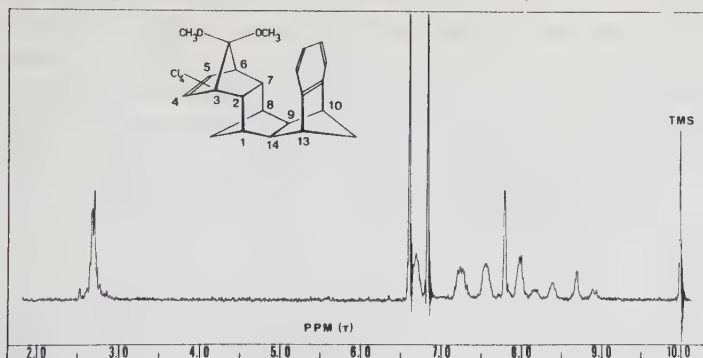


Abb. 11 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 99 in CDCl_3

$\tau = 2.55\text{--}2.85$	m, arom. - H	$\tau = 7.80$	m, 17(17') - H
6.62	s, $-\text{OCH}_3$	8.00	m, 2(7) - H
6.70	m, 10(13) - H	8.30	d, 15-syn - H oder 15-anti- H
6.85	s, $-\text{OCH}_3$	8.82	d, 15-anti- H oder 15-syn - H
7.25	m, 9(14) - H oder 1(8) - H	$J_{AB} = 12.5\text{ Hz}$	
7.57	m, 1(8) oder 9(14) - H		

Die Enthalogenerierung von 99 kann in diesem Falle nicht mit Lithium sondern muß mit Natrium durchgeführt werden, denn das Reduktions-System Li/tert.-BuOH/THF bewirkt partielle bis weitgehende Hydrierung der CC -Doppelbindung, wenn in unmittelbarer Nähe zu dieser eine Methoxygruppe vorhanden ist, wie GASSMAN zeigen konnte (51b). Diesem Befund Rechnung tragend, wurde 99 mit Na/tert.-BuOH/THF umgesetzt. Die Ausbeuten sind allerdings gegenüber den Reduktionen mit Lithium (ca. 80 - 90 %) in Übereinstimmung mit der Literatur nur ca. 60 %.

Im ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 12) von 100 treten erwartungsgemäß 2 zusätzliche neue Signale auf, nämlich ein Pseudotriplett der Olefinprotonen und ein Multipllett zweier allylischer Brückenkopfprotonen. Erwähnenswert ist noch der diamagnetische Shift von ca. 0.5 ppm der nach wie vor um ca. 0.2 ppm separierten Methoxy-Gruppen, was nur mit dem Wegfall der vier elektronenziehenden Chloratome erklärt werden kann. Auffallend ist auch die starke para- und diamagnetische Verschiebung des AB-Spektrums der Methylengruppe (C_{14}) im Vergleich mit 99. Auch dieser enorme Effekt (Verschiebungsbetrag 1.1 ppm) muß

auf die nicht mehr vorhandenen Chloratome in 99 zurückgeführt werden. Ob hier Elektronendichteverhältnisse oder sterische Faktoren die dominierende Rolle spielen ist unklar.

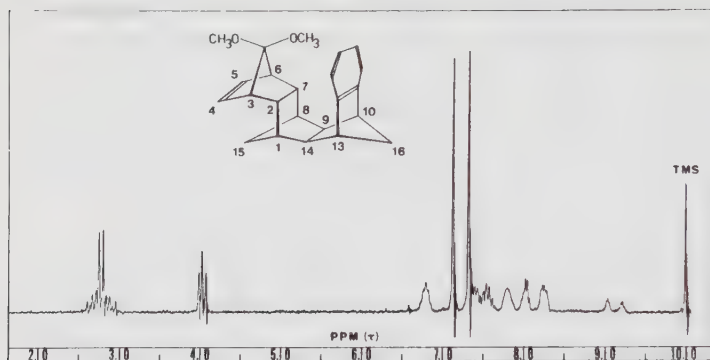


Abb. 12 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 100 in CDCl_3

$\tau = 2.60-2.95$ m, arom. - H	$\tau = 7.55$ m, 3(6)-H od. 2(7)-H
4.03 pst, 4(5) - H	7.82 m, 2 H
6.80 m, 10(13) - H	8.03 m, 2 H
7.14 s, $-\text{OCH}_3$	8.26 m, 2 H
7.33 s, $-\text{OCH}_3$	9.13 d, 15-syn-H oder 15-anti- H
7.42 m, 3(6) - H od. 2(7) - H	Anderes Dublett bei den Signalen 7.42 u. 7.55 $J_{AB} = 10.5$ Hz.

Entkopplungsexperimente wurden nicht durchgeführt; eine zweifelsfreie Zuordnung ist daher nicht möglich; lediglich auf Grund chemischer Verschiebungen kann eine partielle Zuordnung vorgenommen werden.

Der nächste Schritt war die Umwandlung der 7-Norbornenon-ketal- in die 7-Norbornenon-Teilstruktur durch dreitägiges Rühren einer Methylenchlorid-Lösung von 100 mit 40 %iger Schwefelsäure. Die Abwesenheit der Methoxygruppen im ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 13) sowie die intensive Carbonylabsorption bei 1790 cm^{-1} im IR-Spektrum bei sonst nahezu gleichem Erscheinungsbild des NMR-Spektrums sind hinreichende Beweise für die Struktur des Ketons 101.

101 zersetzt sich langsam, insbesondere beim Abdestillieren von Lösungsmittel schon bei Temperaturen um ca. 50°C . Dies bereitete bei der Herstellung einer Analysenprobe einige Schwierigkeiten, da ne-

ben der reinen Decarbonylierung Polymerisation und Bildung einiger nicht charakterisierter Nebenprodukte in geringem Umfang zu beobachten sind.

Die für präparative Zwecke genügend schnelle Decarbonylierung setzt aber erst bei 130 - 140 °C (Xylol oder Chlorbenzol) ein und ergibt dann in 65 - 70 % Ausbeute den $C_{20}H_{20}$ -Kohlenwasserstoff 102.

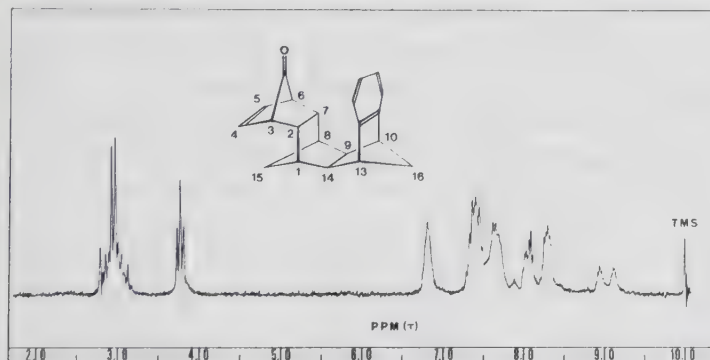


Abb. 13 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 101 in $CDCl_3$

$\tau = 2.83-3.16$ m, arom. -H	$\tau = 7.57-7.83$ m, 4 - H
3.77 m, 4(5) - H	8.05 m, 2 H
6.80 m, 10(13)-H	8.30 m, 2 H
7.26-7.53 m, 4 - H	9.03 d, 15-syn - H od. 15-anti- H

Entkopplungsexperimente wurden nicht durchgeführt; eine zweifelsfreie Zuordnung ist daher wie bei 100 nicht möglich, lediglich auf Grund chemischer Verschiebungen kann eine partielle Zuordnung vorgenommen werden.

Beim Versuch einer Photodecarbonylierung durch ($n \rightarrow \pi^*$)-Anregung der Carbonylgruppe mit pyrexgefiltertem Licht in Acetonitril wurde nur Ausgangsprodukt isoliert. Möglicherweise wurde statt der Carbonylgruppe der Aromat angeregt. Die in der Literatur beschriebenen Photodecarbonylierungen vergleichbarer Norbornenone (105) wurden mit Niederdruckbrenner (254 nm) durchgeführt, ergaben aber auch nur Ausbeuten von ca. 60 %. Deshalb wurde auf weitere Untersuchungen zur Photodecarbonylierung von 101 verzichtet.

Der bemerkenswert stabile, gegen Luftsauerstoff und Polymerisation unempfindliche Kohlenwasserstoff ist durch spektrale Daten eindeutig charakterisiert.

Die 1,3-Cyclohexadien-Teilstruktur von 102 wird durch das AA'BB'XX'-Teilspektrum des Protonenspektrums (s. Abb. 14) belegt. Das 9(14) - H -Signal fällt laut Entkopplungsexperimenten im Multiplett bei $\tau = 8.18$ zusammen mit dem größeren Peak des B-Teils eines AB-Spektrums von 15(15')- H. Die hohe Lage dieser allylischen Methinprotonen wird durch den starken diamagnetischen Anisotropieeffekt des benachbarten Aromaten verursacht. Dagegen liegt das Allylprotonensignal in 96 und 232 bei $\tau = 7.1$ bzw. $\tau = 7.23$.

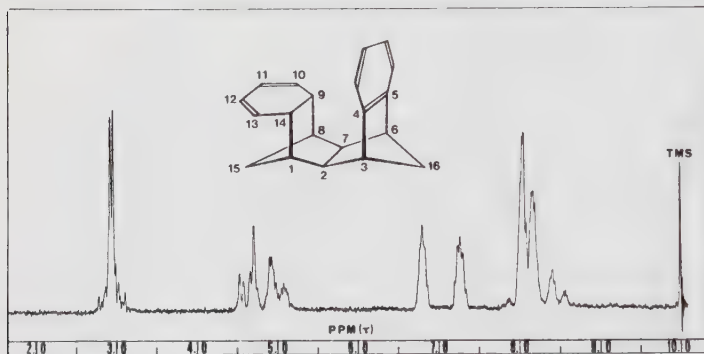
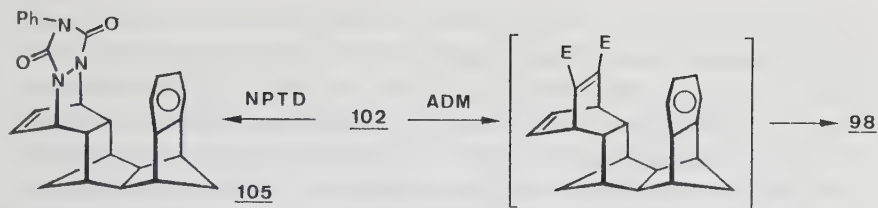


Abb. 14 60 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 102 in CCl₄

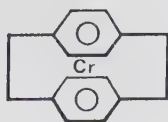
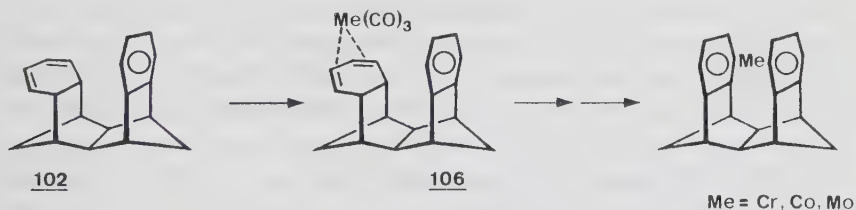
$\tau = 2.80-3.12$	m, arom.-H	$\tau = 8.18$	m, 9(14) - H und
4.75	AA', 11(12) - H		15-syn-H oder
5.00	BB', 10(13) - H		15-anti - H
6.80	m, 5(12) - H	8.48	d, 15-syn-H oder
7.27	m, 2(7) - H		15-anti- H
8.04	m, 1(8) - H und		J = 9 Hz .
	16(16')- H		

Die Struktur wird weiterhin durch das ¹³C-NMR-Spektrum sowie durch zwei Derivate bestätigt. Setzt man 102 mit äquimolaren Mengen Acetylendicarbonsäure-dimethylester in siedendem CCl₄ um, so erhält man ohne Isolierung des Zwischenproduktes 104 die ursprünglich eingesetzte Verbindung 98 wieder zurück. Ein stabiles und zur weiteren Charakterisierung geeignetes Diels-Alder-Addukt von 102 entsteht bei der Umsetzung mit N-Phenyltriazolindion (NPTD) zu 105 (zur weiteren Verwendung von 105 siehe Kap. 1.10).



Ausblick

102 ist möglicherweise auch geeignet zur Einschlebung von Metallatomen zwischen zwei Benzolringe. Erst vor kurzem ⁽¹⁰⁶⁾ ist ein solcher Cyclophan-Sandwich durch Kokondensation von Chrom und 2.2-para-Cyclophan hergestellt worden.

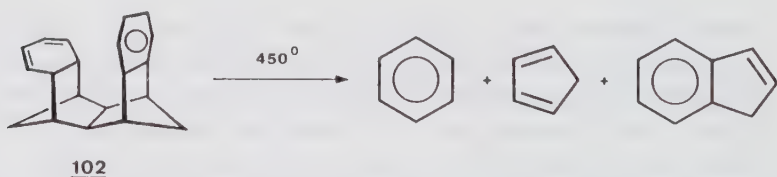


Die Cyclophansandwiches sollten chemisch besonders inert sein, da durch die Mehrfachverbrückung auch ein seitlicher Angriff abgeblockt wird. Die Abstände in **90** sollten für die Einschlebung von Übergangsmetallatomen wie z.B. Chrom ausreichen, denn in Dibenzolchrom beträgt der Metall - Benzol -Abstand $1,61 \text{ \AA}$. Erste Versuche in dieser Richtung scheiterten bisher an der Herstellung von Übergangsmetall-Carbonylkomplexen mit der Cyclohexadien-Einheit als organischem Liganden, wie z.B. **106** .

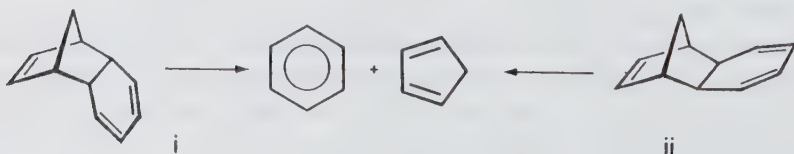
Dehydrierung von **102** :

Zur Dehydrierung von Dihydroaromaten sind in der Literatur eine Vielzahl von Methoden und Reagenzien beschrieben ⁽¹⁰⁷⁾. Unsere eigenen Versuche zur Oxidation von **102** mit DDQ, Schwefel, Br_2/OR^- und o-Chloranil waren erfolglos. Möglicherweise waren für die verwen-

deten Reagenzien die sterisch wirksam abgeschirmten Protonen 9(14) -H nicht erreichbar. Nur im Falle von Pd/C als Dehydrierungsmittel war es möglich, zunächst in geringen Ausbeuten von ca. 5 %, nach Optimierung in 80 - 90 % Ausbeute die Wasserstoffatome zu eliminieren. Die ersten Versuche bei Temperaturen um 350 °C und Reaktionszeiten von mehreren Stunden führten zur weitgehenden Zerstörung der organischen Substanz. Sukzessive Verminderung von Reaktionszeit und Temperatur ergab dann die nahezu optimalen Bedingungen von 220 °C und 30 Minuten. Ausbeutebestimmend scheint auch die Qualität des Pd-Katalysators zu sein. Da unter den Bedingungen im geschlossenen Reaktionssystem der zunächst von Palladium absorbierte Wasserstoff zum Teil auch wieder abgegeben wird, findet man als Nebenprodukt auch noch das Hydrierungsprodukt 103 in Ausbeuten von 10 - 20 %. Der Zusatz von Sauerstoff oder die Erhöhung der Palladiummenge kann die konkurrierende Hydrierungsreaktion nicht verhindern. Versuche zur Gasphasendehydrierung mit Pd/C im Stickstoffstrom bei 400 °C führten dann zwar zur vollständigen Unterdrückung der Hydrierung, doch war das Pyrolysat immer mit nicht umgesetztem 102 verunreinigt. Die Reaktionstemperatur konnte nicht mehr weiter gesteigert werden, da ab 450 °C Fragmentierung zu Cyclopentadien, Benzol und Inden eintritt, welche NMR-spektroskopisch identifiziert wurden. [‡]



[‡] Man vergleiche dagegen den erheblich leichteren Zerfall von i + ii in Benzol und Cyclopentadien (108).

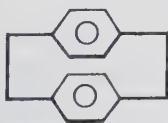


Die getesteten Dehydrierungsverfahren mit Pd/C sind hinsichtlich Ausbeute und Nebenprodukt bzw. nicht umgesetztem Ausgangsprodukt gleichwertig, da in beiden Fällen eine dünn-schichtchromatographische Abtrennung von 102 bzw. 103 notwendig ist.

90 besitzt aufgrund seiner C_{2v} -Symmetrie erwartungsgemäß ein einfaches ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum. Im 60 MHz- und 90 MHz-Spektrum (s. Abb. 29 S. 71) sind allerdings für die sechs Protonensorten nur vier Signale zu beobachten, da die aromatischen Protonen ein ungewöhnlich scharfes Singulett zeigen und die Brückenkopfprotonen 1(2,3,6,7,8) -H ebenfalls in einem Multiplett zusammenfallen. Im 250 MHz-Spektrum (s. Abb. 15) sind fünf Signale separiert. Bemerkenswert ist die Lage des Aromatensignals bei $\tau = 3.50$. Diese markant hohe chemische Verschiebung für aromatische Protonen wird sonst nur bei Cyclophanen wie z.B. bei 107, 108 und 88 oder zu 90 ähnlich strukturierten Verbindungen wie 92, 110 (s. Kap. 1.6.1) und 226b (s. Kap. 2.6.1) beobachtet.

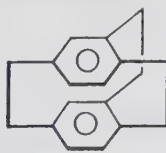
$\tau = 3.54$

107



$\tau = 3.59$
-3.92

108



$\tau = 4.04$

88

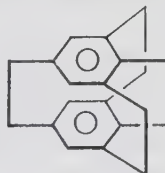


Abb. 15 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 90 in CDCl_3

$\tau = 3.50$ s, arom.- H	$\tau = 7.98$ d, 11s(12s) - H
6.88 m, 2(7) - H	8.20 d, 11a(12a) - H
6.90 m, 1(3,6,8) - H	$J_{11s,11a} = J_{12s,12a} = 8 \text{ Hz}$

Diese Hochfeldverschiebungen sind im Falle der Cyclophane auf die Verzerrung der Benzolringe mit zunehmender Brückenzahl, also auf eine Abweichung vom aromatischen Charakter und damit auf Zunahme des Olefincharakters zurückgeführt worden (87e). Eine andere Erklärung wäre, daß mit abnehmendem Abstand der Benzolringe (s. Strukturdiskussion Kap. 1.6) die Elektronendichte zwischen ihnen ansteigt und eine verstärkte gegenseitige Abschirmung resultiert. Diese Alternative ist zumindest für 90, Janusen 92, 110 und 226b zu diskutieren, denn bei diesen ist eine Verzerrung der Benzolringe laut Röntgenstrukturanalyse nicht gegeben (s. Kap. 1.6).

Ein derart signifikanter Einfluß auf die ^{13}C -Verschiebung der quartären C-Atome ist nicht feststellbar, wie ein Vergleich mit verschiedenen Referenzverbindungen zeigt.

Die Struktur des bei der Dehydrierung von 102 mitgebildeten Nebenproduktes 103 ist durch ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 16) sowie durch katalytische Hydrierung von 102 mit Pd/C als 103 gesichert.

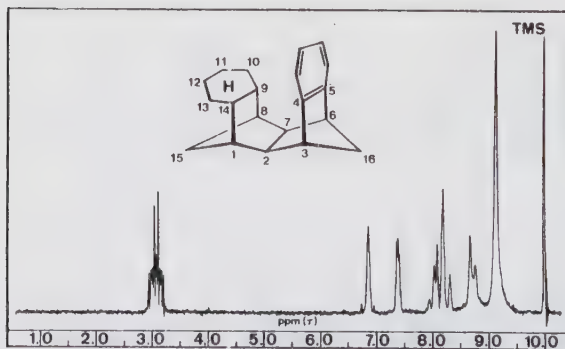
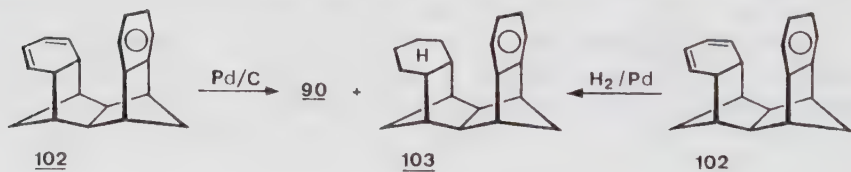


Abb. 16 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 103 in CCl_4

$\tau = 2.90-3.23$	m,	arom.- H	$\tau = 7.93-8.33$	m,	4 H
6.87	m,	3(6) - H	8.60-8.86	m,	2 H
7.37	m,	2(7) - H	9.03-9.30	m,	10(11,12,13)-H

Eine Zuordnung der komplexen Signalgruppen im Bereich zwischen $\tau = 8 - 9$ ppm ist aus der 90 MHz-Aufnahme nicht möglich. Auch in diesem Fall ist ein ausgeprägter diamagnetischer Anisotropieeffekt des Benzolringes auf die benachbarten Cyclohexanprotonen festzustellen. Während Cyclohexan selbst bei $\tau = 8.5$ ppm in Resonanz tritt, findet man hier einen Wert von $\tau = 9.13$ ppm. Das total hydrierte Produkt 109 konnte in keinem Fall gefunden werden.



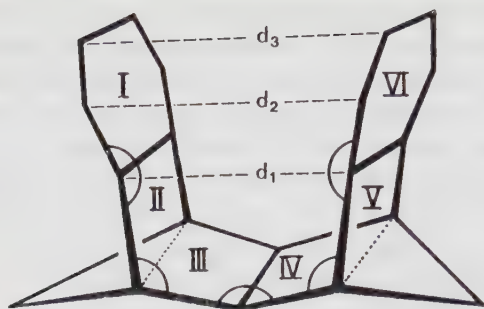
109

1.6.1 Röntgenstrukturanalyse von 90

Die gute Kristallisationsfähigkeit von 90, Sauerstoffunempfindlichkeit und geringe Polymerisationstendenz im Gegensatz zum Stammkohlenwasserstoff 44 ermöglichte eine Röntgenstrukturanalyse.

Unsere Abschätzungen für 44 und 90 an Molekülmodellen bewegten sich für 44 um $2.5 - 2.6 \text{ \AA}$ und $2.7 - 2.8 \text{ \AA}$ für 90, wobei eine Abstandsvergrößerung und Winkelaufweitung durch die erhöhte Elektronen-Abstoßung in 90 mit einkalkuliert war. Auch gingen wir bei unseren Modellbetrachtungen davon aus, daß die beiden Benzolringe bei einem Abstand von $2.8 \text{ \AA}$ nahezu parallel angeordnet sein sollten.

Die Röntgenstrukturanalyse machte einmal mehr deutlich, wie sehr an Molekülmodellen abgeschätzte Werte von der Realität abweichen können. In diesem Fall betrug der Fehler etwa 10 % bezogen auf den tatsächlichen Minimalabstand d_1 von $3.04 \text{ \AA}$ der beiden Benzolringe. Auch sind sie nicht parallel ausgerichtet, sondern in einem Winkel von 18.6° zueinander ausgerichtet, sodaß ein größter Abstand d_3 von $3.82 \text{ \AA}$ resultiert, während die Entfernung d_2 von Zentrum zu Zentrum $3.41 \text{ \AA}$ beträgt.



Strukturdaten von 90 :

Teilweise erhebliche Abweichungen vom Tetraederwinkel 109° sind im tetracyclischen Gerüst festzustellen. So bilden die Ebenen II/III einen Winkel von $119,0^\circ$, die Ebenen IV/V einen von $118,4^\circ$

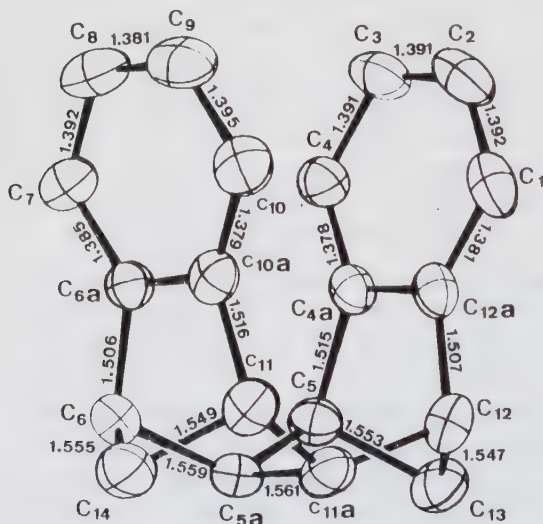
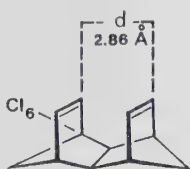


Abb. 17 Räumliche Darstellung von 90 (ORTEP-Zeichnung)

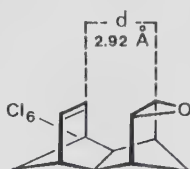
und die Ebenen III/IV sogar einen Winkel von $133,1^\circ$ (vgl. 50). Zusätzlich sind durch die Elektronenrepulsion die Ebenen der Ben-

zolringe I und IV an der Annelierungsstelle gegenüber den Ebenen II bzw. V um 4.7° bzw. 3.9° nach "außen" geknickt. Bindungslängen sind der Zeichnung zu entnehmen (siehe Abb. 17) $\neq$.

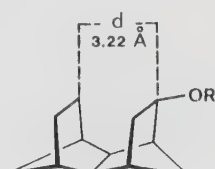
Die für einen Vergleich zur Verfügung stehenden Röntgenstrukturdaten von 50 ⁽⁵⁸⁾, 47, 58 ⁽⁶⁶⁾, "Dibromjanusen" 92b ⁽¹⁰⁹⁾ und "Tribenzoethano-hypostrophien" 110 ⁽¹¹⁰⁾ erlauben einen detaillierten Einblick in die Zusammenhänge zwischen Abständen, Winkeln und spektroskopischen Daten.



47



58



50

Wie aus den nebenstehenden Strukturdaten zu entnehmen ist, verkleinert sich der mittlere Abstand d_2 (von Ringzentrum zu Ringzentrum) und gleichzeitig auch der Interplanarwinkel von 110 ($3.59 \text{ \AA}$) über 92b ($3.51 \text{ \AA}$) zu 90 ($3.41 \text{ \AA}$) jeweils um ca. $0.1 \text{ \AA}$. In ähnlichem Maße verändern sich die Interplanarwinkel der beiden Benzolringebenen, was zu einer jeweils stärkeren parallelen Ausrichtung führt. Dieser Gang der geometrischen Parameter wirkt sich offensichtlich nahezu proportional auf die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen aus. Zur Abstandsabhängigkeit der chemischen Verschiebung der beiden Benzolringe ergibt sich ein empirisches Wertepaar $0.15 \text{ ppm}/0.1 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit der Berechnung.

Für die Abstände d_1 trifft zwar das Umgekehrte zu, da es sich aber bei den entsprechenden Positionen um quartäre C-Atome handelt, wäre ein ähnlicher Effekt in den ^{13}C -chemischen Verschiebungen zu suchen. Da für 92c und 110 keine ^{13}C -Daten verfügbar sind, ist ein Vergleich nicht möglich, doch aus den Werten für die quartären C-Atome von 90 (144.35 , $d = 3.04 \text{ \AA}$) und 226b (148.63 , $d \sim 2.75 \text{ \AA}$), ist ein ähnlich signifikanter Effekt nicht ableitbar. Über abstandsab-

$\neq$ Kristalldaten: $a = 9.8991(4)$, $b = 12.3169(5)$, $c = 12.8885(4) \text{ \AA}$
 $\alpha = 118.471(3)$, $\beta = 91.603(4)$, $\gamma = 91.089(3)^\circ$
 $Z = 4$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $R = 0.052$ ($R' = 0.069$),
 3619 beobachtete Reflexe ($I \geq 2(I)$); angegeben sind Mittelwerte der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

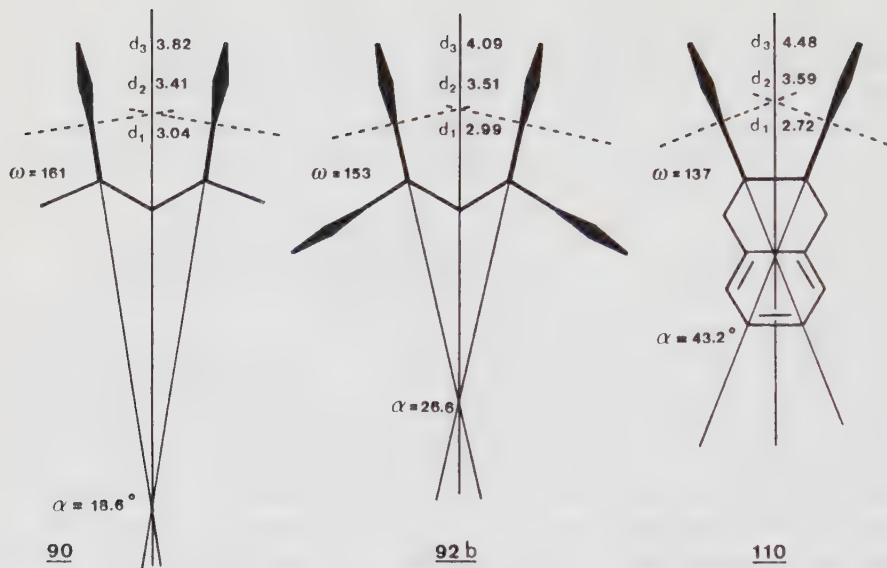


Abb. 18 Seitliche Projektion der Verbindungen 90, 92 b und 110
hängige Auswirkungen in den Elektronenspektren der diskutierten
Verbindungen siehe nächstes Kapitel.

1.7 Homokonjugation in 90 und 98

Elektronische Wechselwirkungen zwischen nicht-konjugierten Alken-einheiten in bi- und polycyclischen Systemen sind durch zahlreiche PE-Arbeiten gut untersucht und verstanden. Wenig Beachtung geschenkt wurde bisher den homokonjugativen Wechselwirkungen zwischen CC-Doppelbindung und Benzolring ⁽¹¹¹⁾. Letztere wurde ausschließlich an Cyclophanen studiert.

Nachdem man im 1,6-Dien 44 und im Homodien 48 PE-spektroskopisch beträchtliche homokonjugative Wechselwirkungen festgestellt hatte, die denen in 6 und 21 noch etwas überlegen sind, schienen ähnlich hohe β -Parameter für 90 und 98 nicht ausgeschlossen.

Dennoch war eine gewisse Skepsis angebracht, denn auch die Elektronenrepulsion der beiden Benzolringe in 90 war mit einer erheblichen Aufweitung des Transannularabstandes gegenüber 44 zu rechnen. Der Interorbitalwinkel ω sollte dagegen nicht in gleichem Maße verändert werden. Zudem sind die Koeffizienten der p-Orbitale des

6 π -Systems kleiner als die einer CC-Doppelbindung. Qualitativ ähnliches trifft für den Cyclopropanring im Verhältnis zur CC-Doppelbindung zu. In Abb. 19 sind die zur Interpretation der PE-Spektren notwendigen HOMO's dargestellt.

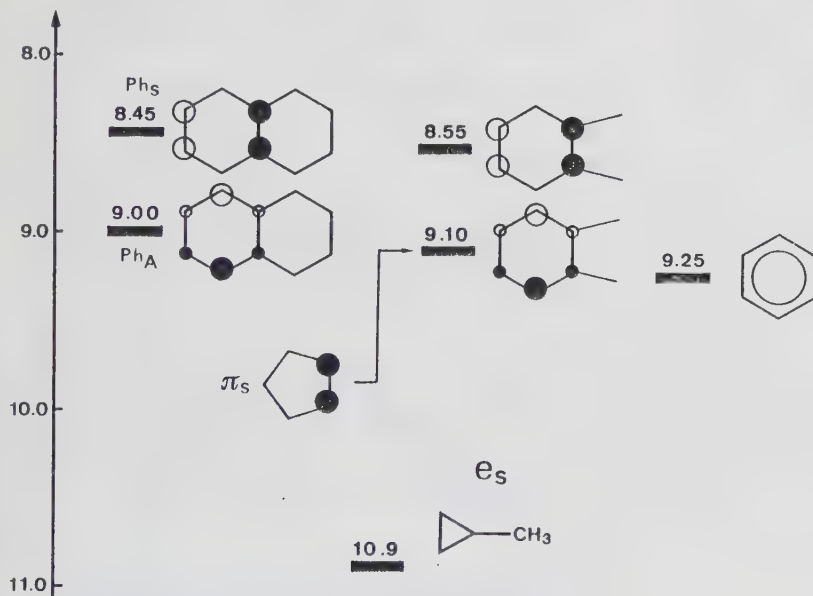
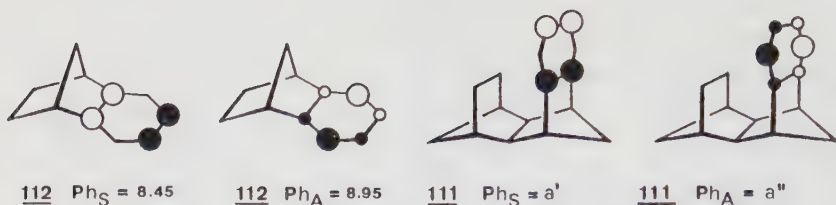


Abb. 19 Ionisierungspotentiale der Molekülorbitale Ph_S/Ph_A von Tetralin, o-Xylol und Benzol sowie π von Cyclopenten und e_S und e_A von Methylcyclopropan.

Interpretation der Spektren :

Die zwei HOMO's (e_{1g}) des Benzols sind entartet, werden aber unter dem induktiven Einfluß von Substituenten aufgespalten. Diese Aufhebung führt zu den Orbitalen $\text{Ph}_S = a'$ und $\text{Ph}_A = a''$ und läßt sich durch PE-Spektroskopie direkt messen, siehe z.B. o-Xylol ⁽¹¹²⁾, Indan und Tetralin ⁽¹¹³⁾.

Zur Bestimmung der "through space"-Wechselwirkung in 98 ist neben 81 auch noch die aus 98 durch Hydrierung mit N_2H_2 hergestellte Verbindung 111 notwendig ⁽¹⁰⁴⁾.



Die Analyse von 111 kann analog der von substituierten Benzolen bzw. Benzocycloalkenen vorgenommen werden, wonach IP_1 (s. Tab. V) dem symmetrischen Orbital a' , IP_2 dem antisymmetrischen Orbital a'' und IP_3 einem σ -Orbital des Isodringerüstes zuzuordnen ist. Man stellt fest, daß die relevanten Ionisierungspotentiale von 112 (¹¹¹) um 0.15 eV bzw. 0.25 eV über denen von 111 liegen. Dies könnte man wie im Falle von 81 auf eine Transannularwechselwirkung der σ -Orbitale der CH-Bindungen mit den p-Orbitalen des Benzolringes zurückführen. Daß die Energiedifferenz durchschnittlich nicht so groß ist wie in 81, kann damit vernünftig erklärt werden, daß sich die Störung im wesentlichen nur auf die p-Orbitale an der Annelierungsstelle auswirkt.

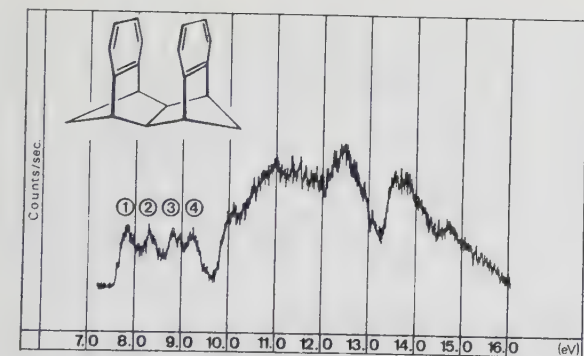
Tabelle V : Vertikale Ionisierungspotentiale ($\text{IP}_{v,n}$) gemäß

$$\epsilon_n = -\text{IP}_{v,n}$$

Alle Werte sind in eV angegeben. ⁺

Verbdg.	<u>81</u>	<u>90</u>	<u>98</u>	<u>102</u>	<u>111</u>	<u>113</u>
IP_1	8.60	7.80	8.00	7.85	8.30	8.10
IP_2	9.70	8.20	8.85	8.35	8.70	8.60
IP_3		8.80	9.10	8.90	9.60	9.20
IP_4		9.20	10.00	9.80		9.60

⁺ Fehler : ± 0.05 eV

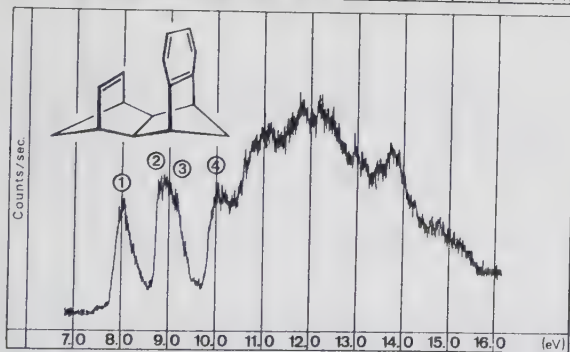


$IP_1 = 7.80 \text{ eV}$

$IP_2 = 8.20 \text{ eV}$

$IP_3 = 8.80 \text{ eV}$

$IP_4 = 9.20 \text{ eV}$

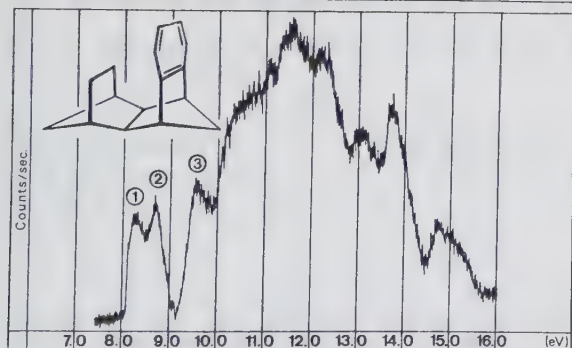


$IP_1 = 8.00 \text{ eV}$

$IP_2 = 8.85 \text{ eV}$

$IP_3 = 9.10 \text{ eV}$

$IP_4 = 10.00 \text{ eV}$



$IP_1 = 8.30 \text{ eV}$

$IP_2 = 8.70 \text{ eV}$

$IP_3 = 9.60 \text{ eV}$

Abb. 20 Photoelektronen-Spektren der Verbindungen 90 , 98 und 111 . He ($I\alpha$) = 21.21 eV.

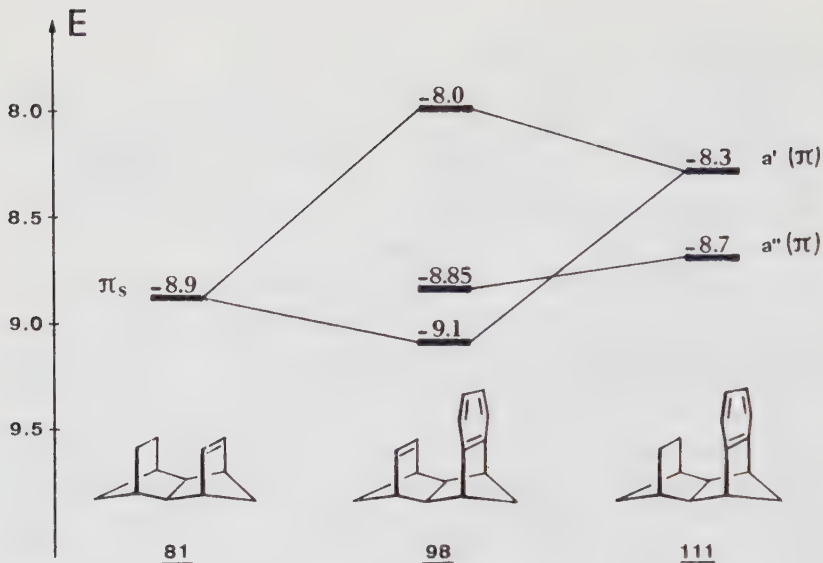


Abb. 21 Orbitalkorrelationsdiagramm für die Verbindungen 81, 98 und 111.

Aus der zweiten Referenzverbindung 81 entnimmt man die um den Transannuläreffekt korrigierte Basisenergie 8.90 eV für das π_s -Orbital (s.S. 30). Zusammen mit den Basisenergien und den für 98 unter den üblichen Annahmen ($\epsilon_n = -IP_{v,n}$) gemessenen Orbitalenergien $\epsilon_1 = -8.0$ (a'), $\epsilon_2 = -8.85$ (a'') und $\epsilon_3 = -9.1$ (π_s), läßt sich das Orbitalkorrelationsdiagramm (s. Abb. 21) erstellen. Aus den Basisenergien ϵ_{π_s} (8.90 eV), $\epsilon_{a'}$ (8.30 eV) und den Orbitalenergien $\epsilon(1) = -8.0$ und $\epsilon(3) = -9.1$ eV errechnet sich nach der Formel :

$$\mathcal{X}^2 = -\left(\frac{\epsilon_{a'} - \epsilon_{\pi_s}}{2}\right)^2 + \left(\frac{\epsilon(1) - \epsilon(3)}{2}\right)^2$$

das Resonanzintegral $H_{ij} = -0.46$ und daraus unter Berücksichtigung unterschiedlicher Koeffizienten ein Wechselwirkungsparameter $\beta = \sqrt{2} \cdot H_{ij} = -0.65$ eV. Dieser β -Parameter ist wiederum, wie schon bei 44 und 48 etwas größer, denn das Resonanzintegral H_{ij} , welches für Benzonorbornadien ermittelt wurde, liegt bei 0.37 eV (111).

Analyse von 90 :

Aus der Proportionalität $\beta \sim S_{ab} \sim \frac{1}{d}$ und der Symmetrieäquivalenz der beiden Benzolringe ergibt sich anhand der Abstände d', d'', d''' aus der Röntgenstrukturanalyse der Ansatz :

$$S_{ab}' : S_{ab}'' : S_{ab}''' = 3 : 2 : 1$$

und damit $\beta' > \beta'' > \beta'''$. Daraus läßt sich ein gleiches, durchschnittliches β_{AV} für a' (Ph) und a'' (Ph) ableiten, denn setzt man entsprechend den Koeffizienten in a' (Ph) und a'' (Ph) ein, so erhält man :

$$H_{1j}(a'(\text{Ph})) = \frac{1}{2} (\beta' + \beta''')$$

$$H_{1j}(a''(\text{Ph})) = \frac{1}{6} (\beta' + 4\beta'' + \beta''')$$

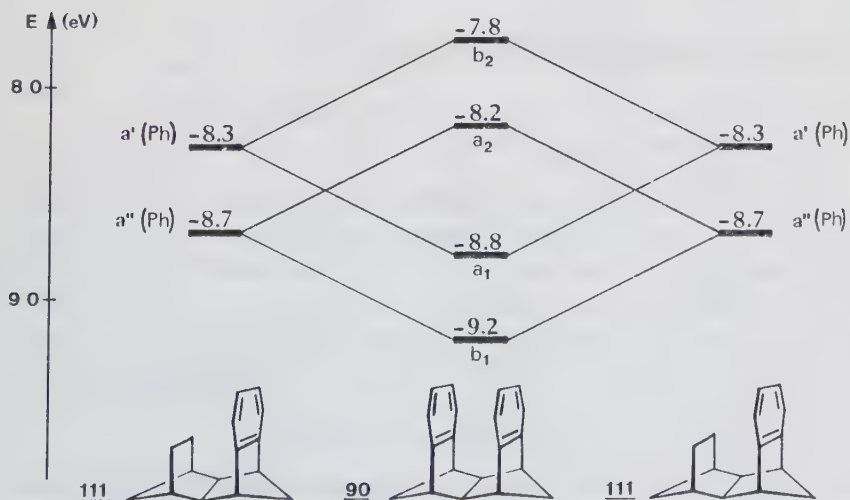
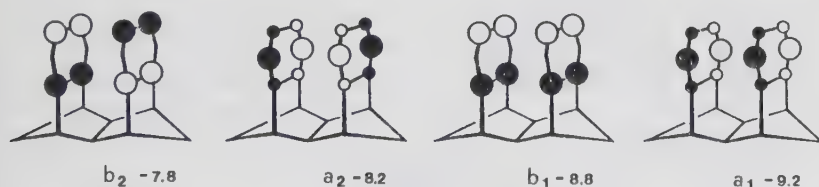
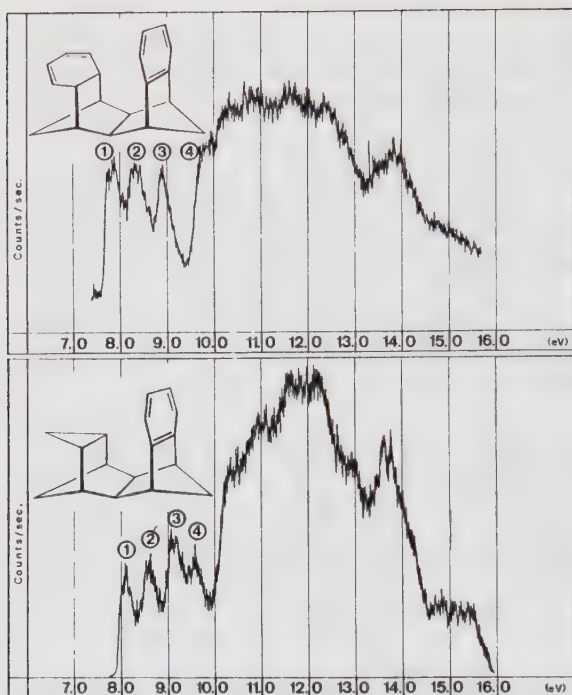


Abb. 22 Aus den experimentell bestimmten vertikalen Ionisationspotentialen (eV) von 111 mit einem Resonanzintegral $H_{1j} = \beta_{AV} = \langle 2p_i / \partial e / 2p_i \rangle = -0.5$ eV abgeleitete Energieniveaus von 90.



$$IP_1 = 7.85 \text{ eV}$$

$$IP_2 = 8.35 \text{ eV}$$

$$IP_3 = 8.90 \text{ eV}$$

$$IP_4 = 9.80 \text{ eV}$$

$$IP_1 = 8.10 \text{ eV}$$

$$IP_2 = 8.60 \text{ eV}$$

$$IP_3 = 9.20 \text{ eV}$$

$$IP_4 = 9.60 \text{ eV}$$

Abb. 23 Photoelektronen-Spektren der Verbindungen
102 und 113 . $He(I\alpha) = 21.21 \text{ eV}$.

Ein Wert von -0.5 eV für β_{AV} wird aus den entsprechenden β -Parametern des 2,2-p-Cyclophans ($\beta \approx -0.5 \text{ eV}$) und des 2,2.2 (1,3;5) - Cyclophans ($\beta \approx -0.7 \text{ eV}$) nahegelegt. Wie sich zeigt, läßt sich mit dem gewählten Wert und den Basisenergien aus 111 das PE-Spektrum von 90 (s. Abb. 20) sehr gut simulieren (s. Orbitalkorrelationsdiagramm Abb. 22) . Diese Zuordnung wird durch eine MINDO/3 -Rechnung gestützt. Sie ergibt folgende Orbitalenergien: $-8.04 (b_2(\pi))$, $-8.56 (a_2(\pi))$, $-8.75 (a_1(\pi))$ und $-9.18 (b_1(\pi))$ ⁽¹¹⁴⁾ .

Eine endgültige Analyse der PE-Spektren von 102 und 113 steht noch aus, doch läßt sich eine vernünftige Zuordnung zumindest bei 113 treffen wobei IP_1 dem Ph_S -Orbital, IP_2 dem Ph_A -Orbital und IP_3 bzw. IP_4 dem symmetrischen (e_s) - bzw. antisymmetrischen (e_a)-Walshorbital des Cyclopropanrings entsprechen. Eine Auswertung des PE-

Spektrums von 113 (s. Abb. 23) wäre deshalb interessant, weil sich daraus eventuelle Rückschlüsse auf das photochemische Verhalten ergeben könnten (s. Kap.1.8.2). Mit einer starken "through space" - Wechselwirkung ist aber von vornherein nicht zu rechnen, denn das e_s -Walshorbital liegt energetisch so weit von dem symmetriegerechten Ph_S -Orbital entfernt (s. Seite 51) als daß sich daraus eine ähnlich signifikante Wechselwirkung wie in 44, 48, 90 und 98 ergäbe. Zudem wird durch die endoständigen Cyclopropanmethin-Protonen eine Aufweitung des Transannularabstandes ähnlich wie in 58 erreicht, was zur Verringerung von S_{ab} beiträgt. Zu diskutieren wäre auch der in 81 und 111 beobachtete TAS-Effekt, der sicherlich Ph_S und Ph_A zu niedrigeren Ionisierungspotentialen verschiebt und somit die Energiedifferenz zwischen e_s und Ph_S noch weiter vergrößert.

Die ungewöhnlich niedrigen Werte für e_s (-9.20) und e_a (-9.60) in 113 können wir bis jetzt noch nicht erklären. Ein Korrelationsdiagramm wie im Falle des Cyclopropano-Benzonorbornadiens 114 (s. Abb. 25) läßt sich nicht erstellen.

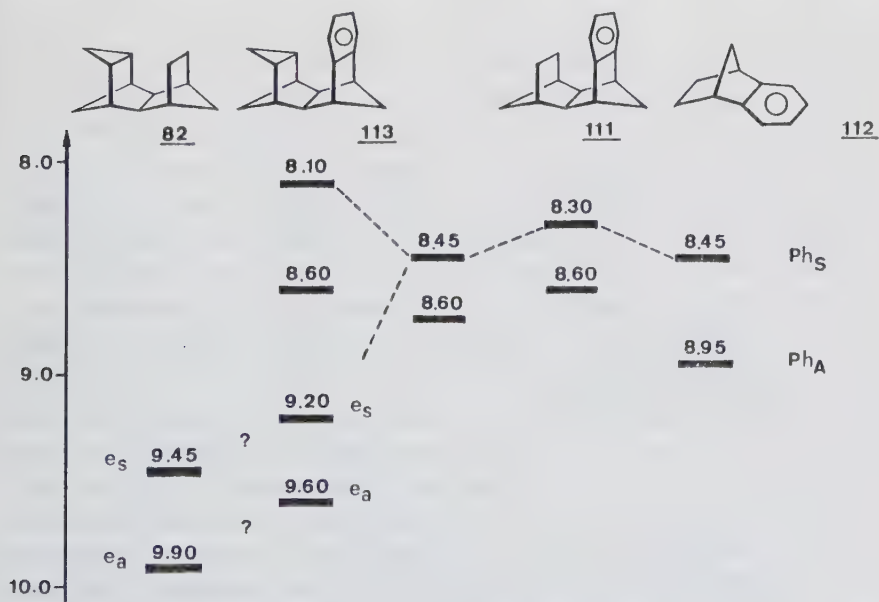


Abb. 24 Orbitalkorrelationsdiagramm zu 113

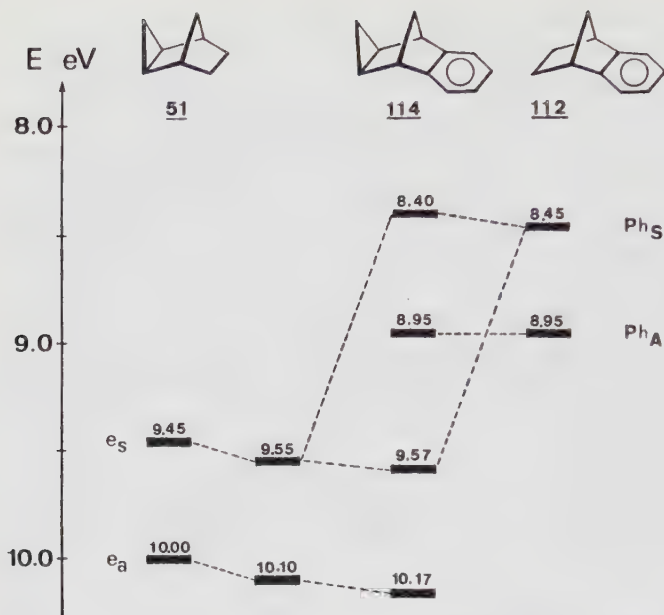


Abb. 25 Orbitalkorrelationsdiagramm zu Verbindungen **51**, **112** und **114**.

Aus den literaturbekannten Daten für **51** (18), **112** und **114** (111b) errechnet sich nach der auf S.5⁴ angegebenen Pythagoras-Formel ein Resonanzintegral H_{1j} (114) = -0.20 eV. Dieser Wert zeigt eine kleine, aber immer noch beobachtbare Wechselwirkung zwischen Cyclopropanring und Benzolring an (s. Tabelle VII). Ein ähnlich kleines Resonanzintegral ist auch bei **113** zu vermuten, doch entzieht es sich aufgrund der bisher nicht interpretierbaren Daten einer Beobachtung bzw. Berechnung. Eine erneute PE-spektroskopische Vermessung von **113** ist ratsam [†].

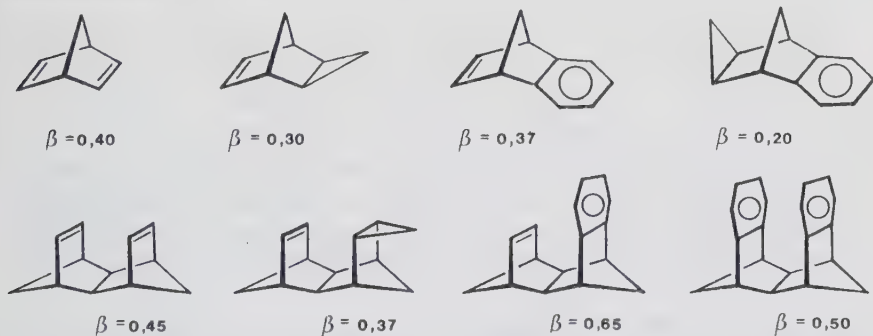
Die bisher ebenfalls noch nicht durchgeführte Analyse von **102** wäre deshalb wertvoll, da sich aus dem UV-Spektrum von **102** (s. Kap. 1.9.2) eine elektronische Wechselwirkung zwischen Cyclohexa-1,3-dien-Teil und Benzolring ableiten läßt. Noch markantere "CT"-Effekte findet man im UV-Spektrum von **90**. PE-spektroskopische Untersuchungen zur "through space"-Wechselwirkung zwischen Cyclohexadien/Benzol- und Cyclohexadien/Cyclohexadien-Strukturen sind deshalb geplant.

[†] **113** wurde erneut bei Dr. J.P. Maier, Basel, gemessen.

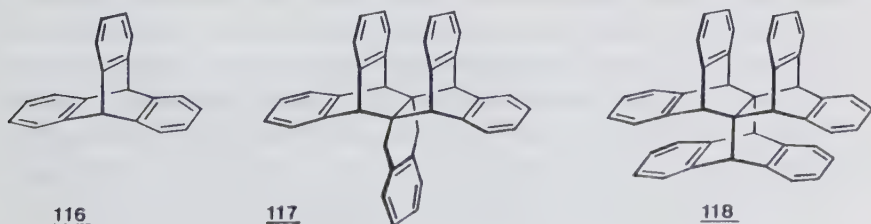
1.7.1 Diskussion und Ausblick

Im Sachverhalt $\beta(98) > \beta_{AV}(90)$ reflektieren sich die geometrischen und elektronischen Parameter, die sich in 98 gleichsinnig in Richtung einer größeren Wechselwirkung addieren, in 90 dagegen gleichsinnig zum schlechteren Wechselwirkungsparameter addieren, d.h. 98 hat einen wesentlich kürzeren Transannularabstand von ca. $2.85 \text{ \AA}$, vergleichbar mit dem in 47, außerdem sind die Koeffizienten der p-Orbitale einer Doppelbindung größer; beides führt zu einem größeren Überlappungsintegral S_{ab} . 90 dagegen hat einen größeren Transannularabstand ($3.04 \text{ \AA}$) und auch die Koeffizienten der beiden Benzolringe sind kleiner als die von CC-Doppelbindungen. Beide Effekte führen zu einem kleineren S_{ab} .

Vergleicht man insbesondere das Resonanzintegral von 98 ($H_{ij} = -0.46$) mit dem von Benzonorbornadien 115 ⁽¹¹¹⁾ ($H_{ij} = -0.37$), so stellt man fest, daß sich wie in den Fällen 44 und 48 die günstigeren stereo-elektronischen Voraussetzungen tatsächlich im Resonanzintegral β niederschlagen.



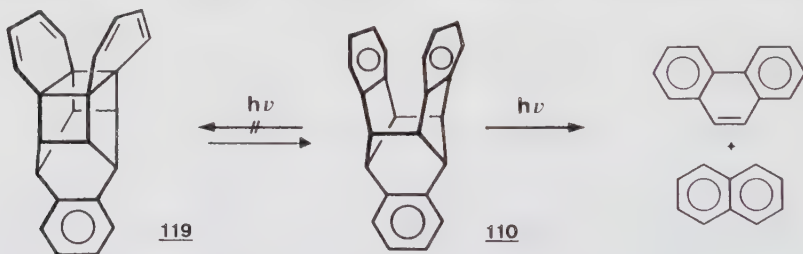
Interessant im Hinblick auf eine denkbare cyclische "through space" Wechselwirkung wäre die PE-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen 92a, 116, 117 und 118 wovon Triptycen und unsubstituier-tes "Janusen" schon bekannt sind.





1.8 Photolyse von 98, 92c, 90 und 113

Im Zusammenhang mit unseren photochemischen Untersuchungen an 90, 92c, 98, 113 und 226b [†] ist die kürzlich publizierte Photoreaktion der strukturähnlichen Tribenzoverbindung 110 von großem Interesse ⁽¹¹⁵⁾. Trotz des sehr kurzen Transannularabstandes von 2.72 Å ⁽¹¹⁰⁾, findet keine $(6\pi + 6\pi)$ -Photocycloaddition zu 119 statt, sondern α -Spaltung gefolgt von einer schnellen thermischen Retro-Diels-Alder-Spaltung zu Naphthalin und Phenanthren.

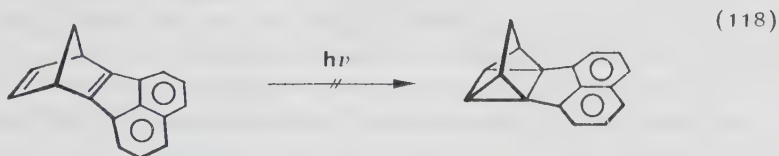
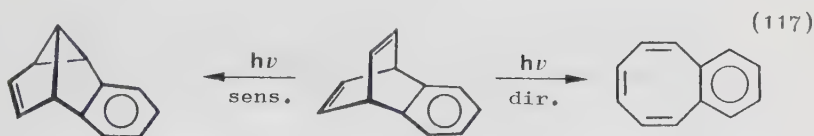
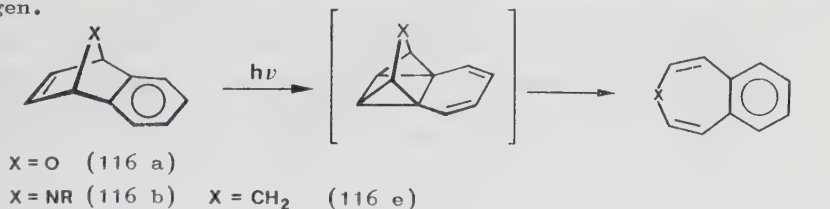


1.8.1 Photolyse von 98

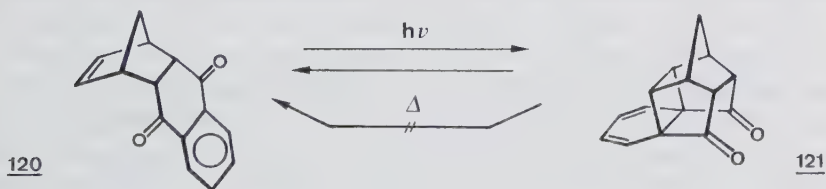
Die aus dem PE-Spektrum abgeleitete "through space"-Wechselwirkung von 98 übertrifft mit 0.65 eV die von 44 (0.45 eV) und 6 (0.4 eV) bei weitem. Da zudem die Strukturparameter in 98 eher dem Stammkohlenwasserstoff 44 bzw. 47 als denen von 90 vergleichbar sind, erschien eine $(6\pi + 2\pi)$ -Photocycloaddition (Typ IV) nicht unwahrscheinlich. Auch sind in der Literatur inter- und intramolekulare photochemische $(6\pi + 2\pi)$ -Cycloadditionen zwischen Äthyleneinheiten und Aromaten zahlreich beschrieben ⁽¹¹⁶⁾, doch verlaufen letztere bis auf wenige Ausnahmen meist unter Di- π -methanumlagerung oder

[†] Zur Synthese und Photochemie von 226b siehe Kap. 2.6

Rearomatisierung des primär entstehenden Zwischenprodukts bzw. der gebildeten Cyclohexadien-Teilstruktur, wie folgende Beispiele belegen.



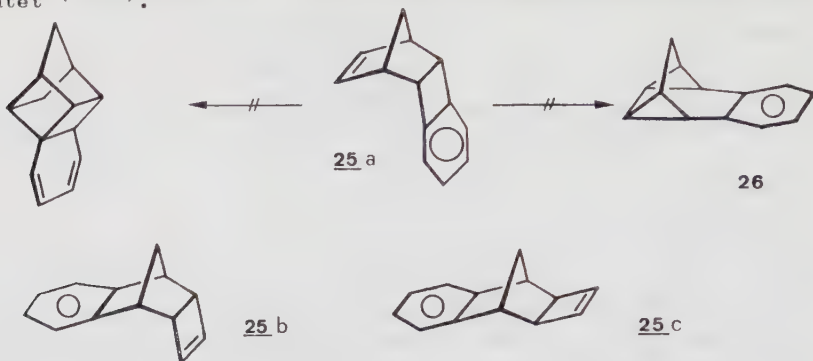
Anders ist das bei Systemen in welchen keine Di- π -methanumlagerung möglich ist. Die Reaktion 120 $\rightleftharpoons$ 121 ist unseres Wissens bisher die einzige intramolekulare ($6\pi + 2\pi$)-Photocycloaddition bei der keine Di- π -methanumlagerung oder Rearomatisierung stattfindet⁽¹¹⁹⁾.



Auch bei höheren Temperaturen ist die Reaktion nicht reversibel⁽¹²⁰⁾. Bestrahlt man jedoch reines 121, so wird ein photostationäres Gleichgewicht ($3 : 1 = \underline{120} : \underline{121}$) gefunden.

Dagegen konnte im Molekül 25a mit ähnlicher Struktur weder bei direkter noch bei sensibilisierter Anregung eine Reaktion im Sinne einer ($2\pi + 2\sigma$)-Cycloaddition noch eine ($6\pi + 2\pi$)-Cycloaddition gefunden werden⁽¹²¹⁾. Auch die Isomeren 25b und 25c sind photo-

stabil. Es wird nur Photohydrierung der Cyclobutenbindung beobachtet (111b).

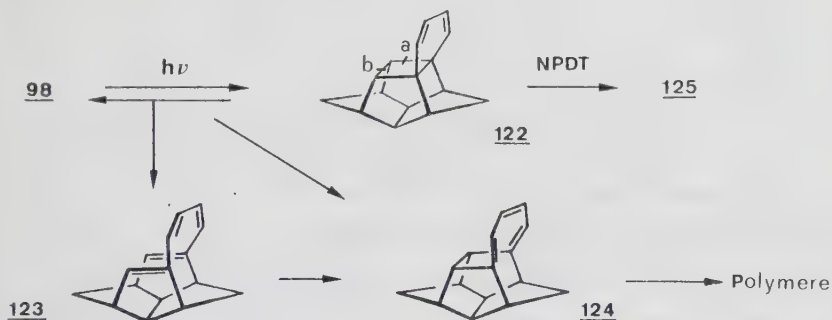


Da in 98 die Partialchromophore ebenfalls durch mehrere σ -Bindungen getrennt sind, ist eine Di- π -methanumlagerung von vornherein ausgeschlossen und zudem sind die stereoelektronischen Voraussetzungen wesentlich vorteilhafter als in 120 und 25, so daß aussichtsreiche und wahrscheinliche Photoreaktion die vom Typ IV ($6\pi + 2\pi$) bleibt.

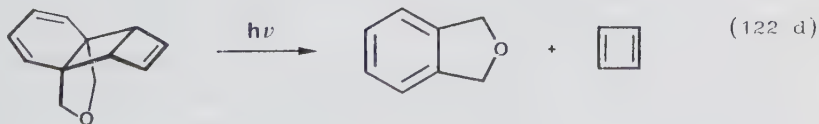
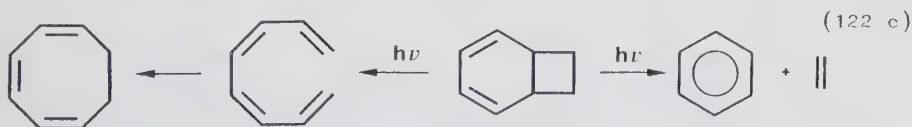
Bestrahlt man 98 in Benzol mit pyrexgefiltertem Licht eines Hg-Hochdruckbrenners (150 W), so findet auch nach längerer Zeit keine Reaktion statt. Belichtet man dagegen in Benzol unter Zusatz von 5 % Aceton als Triplettensensibilisator 18 Stunden lang, so bildet sich ein neues Produkt, welches sich im ^1H -NMR-Spektrum durch das Auftreten eines komplexen Olefinsignals zu erkennen gibt. Da sich nach 18 Stunden nur ca. 20 % Edukt umgesetzt hatten, wurde versucht, durch längere Belichtungszeiten quantitativen Umsatz zu erreichen. Doch wie sich zeigte, handelt es sich um eine Photogleichgewichtsreaktion, in der das Photoprodukt 122 zu ca. 22 % vorliegt. Dieser Photoproduktanteil ist etwa von der selben Größe wie in der Reaktion 120 $\rightleftharpoons$ 121. Was die beiden Reaktionen jedoch unterscheidet ist die im Fall von 98 notwendige externe Triplettensensibilisierung, denn bei 120, welches gleich zwei Carbonylgruppen besitzt, verläuft die Umsetzung ohne Zusatz von Aceton, was für eine intramolekulare Triplettensensibilisierung spricht. Nebenprodukte (>5 %) wurden nicht gefunden, jedoch war die Photoreaktion von starker Polymerbildung begleitet. Das Photogleichgewicht ist dadurch erklärbar, daß der neue Chromophor der Cyclohexadien-Partialstruktur ähnliches Absorptionsverhalten zeigt wie das Edukt

98. Oftmals sind Cyclohexadien-1,3-Chromophore längerwellig verschoben und zeigen größere Extinktionskoeffizienten als die eingesetzten Benzoverbindungen (siehe Abb. 33, Kap. 1.8.5).

Bei der Anregung des Cyclohexadien-Chromophors sind prinzipiell die beiden Spaltungsreaktionen **a** und **b** möglich. **a**-Spaltung führt zu 98, **b**-Spaltung zum Tetraen 123 [≠], welches als der potentielle Polymerbildner anzusehen ist.



Derartige β -Photospaltungen von Bicyclo[4.2.0]dien-Teilstrukturen sind in der Literatur zahlreich beschrieben. ⁽¹²²⁾ z.B.



[≠] Durch Belichtungsexperimente in Argonmatrix konnte gezeigt werden, daß die Photoisomerisierung von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien zu Cyclooctatrien nicht direkt erfolgt, sondern in einer ersten Stufe nach Art einer [2 + 2]-Cycloreversion Octatetraen gebildet wird, das dann thermisch zu Cyclooctatrien cyclisiert. ⁽¹²³⁾

allerdings ist in unserem Fall mit Fragmentierung nicht zu rechnen. Das ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 26) und eine Diels-Alder-Reaktion mit NPTD zu 125 beweisen eindeutig die Struktur des Photoproduktes 122.

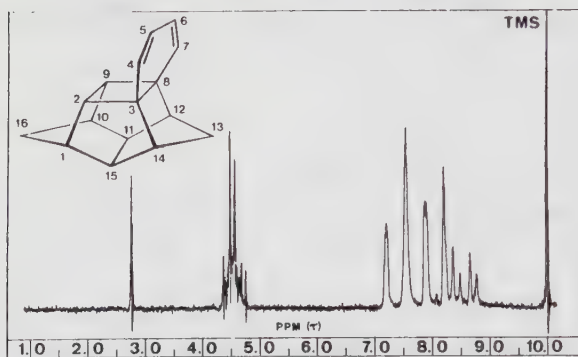


Abb. 26 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 122 in CDCl_3

$\tau = 4.33-4.73$	m,	4(5,6,7)-H	$\tau = 8.30$	d,	13-syn-H oder
7.20	m,	2(9) - H			13-anti-H
7.55	m,	4 - H	8.72	d,	13-anti-H oder
7.90	m,	2 - H			13-syn-H
8.20	m,	16(16')-H			$J_{AB} = 10 \text{ Hz}$

Die Abwesenheit aromatischer Protonen sowie die Existenz eines AA'BB'-Olefinspektrums und die für das polycyclische Gerüst typischen Brückenkopfsignale sind beweisende Strukturmerkmale für das sehr instabile, polymerisationsanfällige Photoprodukt 122. Da auch nach präparativer dünnschichtchromatographischer Abtrennung des Photoproduktes dieses als Öl vorlag, war es wünschenswert, zur weiteren Charakterisierung ein kristallines Derivat herzustellen. Dies gelang durch eine Diels-Alder-Reaktion mit N-Phenyltriazolindion (NPTD) zu 125. Das ^1H -NMR-Spektrum von 125 (s. Abb. 27) bestätigt die Struktur 122.

Das Diels-Alder-Addukt ist im Gegensatz zum $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ -Kohlenwasserstoff sehr stabil und läßt sich im offenen Gefäß über Monate unzersetzt aufbewahren.

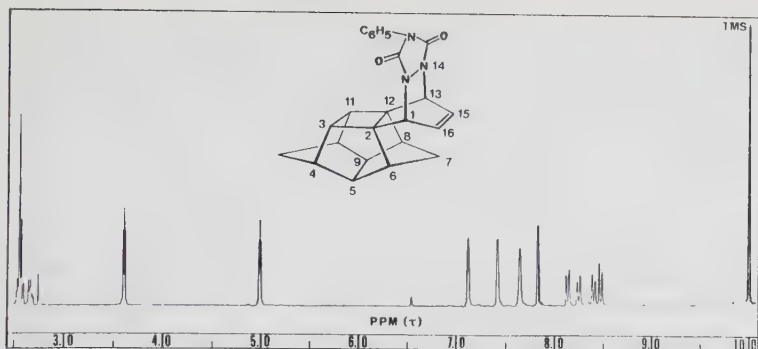
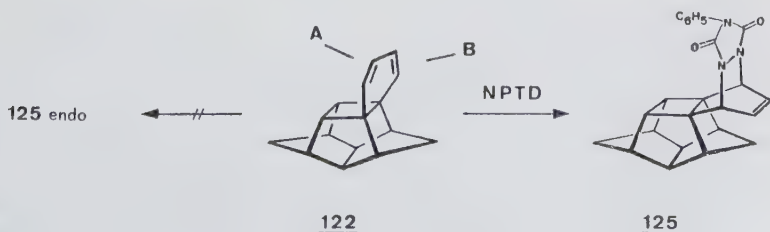


Abb. 27 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 125 in CDCl_3

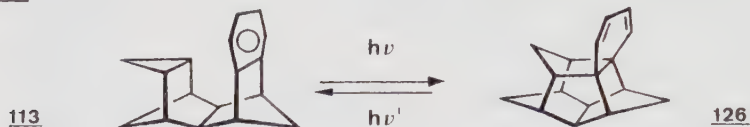
$\tau = 2.56$	m, arom. - H	$\tau = 7.84$	m, 2 - H
2.73		8.15	d, 7-anti - H $J = 10$ Hz
3.65	m, 16(17)- H	8.26	d, 18 od. 18'-H $J = 10$ Hz
4.98	m, 1(13) - H	8.40	d, 18' od. 18-H $J = 10$ Hz
7.13	m, 2 - H	8.49	d, 7-syn- H $J = 10$ Hz
7.43	m, 2 - H		
7.66	m, 2 - H		

Ein bislang ungeklärter Punkt bei der Struktur von 125 ist die [2.2.2]-Partialstruktur. Aus dem 360 MHz-Spektrum läßt sich keine Information über die Richtung des Dienophil-Angriffs am Cyclohexadien-Teil gewinnen. Aufgrund von Modellbetrachtungen favorisieren wir den Angriff von der sterisch weniger gehinderten A-Seite, welcher dann zum formulierten Produkt 125 führt. Die B-Seite ist durch die Methylengruppe an C-13 verhältnismäßig stärker blockiert.

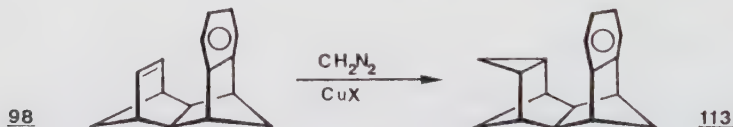


1.8.2 Darstellung und Photolyse von 113

Nachdem die photochemische $(6\pi + 2\pi)$ -Cycloaddition (Typ IV, S. 8) von 98 gelungen war, stellt sich die naheliegende Frage, ob dessen Homologes 113 im Sinne einer $(6\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition (Typ V) zu 126 reagiert.



Für die Homologisierung von 98 bot sich auch hier die schon bewährte Methode der carbenoiden Methylenaddition durch $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{CuBr}$ an. Da aber in diesem Fall auch mit einem Angriff am Benzolring zu rechnen war, wie das in jüngster Zeit bei den, zwar gespannten, (2.2)-p-Cyclophanen beobachtet wurde ⁽⁸⁸⁾, führten wir die Reaktion zunächst bei -20°C durch. Wie sich später jedoch zeigte, war diese Vorsichtsmaßnahme überflüssig. Auch bei anderen Fällen in diesem System war keine Cyclopropanierung des Aromaten zu beobachten (s. Kap. 1.9).



Im ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 28) des Homologen 113 fällt auf, daß die in die Elektronenhülle des Aromaten eintauchenden Protonen stark diamagnetisch verschoben sind. So liegt das doppelte Dublett der Cyclopropanmethinprotonen bei $\tau = 10.20$ während die entsprechenden Protonen im Cyclopropanbornen bei $\tau = 9.20$ ⁽⁵⁹⁾ registriert werden. Lage und Multiplizität der restlichen Signale des Produkts entsprechen den Erwartungen. Lediglich das AB-Spektrum der 12-Methylengruppe ist wohl aufgrund des Kompressionseffektes mit dem 10- H -Atom etwas zu tieferem Feld verschoben, während das exo-Cyclopropanproton noch im abschirmenden Bereich des Aromaten liegt und daher bei $\tau = 10.6$ zur Resonanz kommt. Die Zuordnung der drei Brückenkopfsignale kann in diesem Fall mit einiger Sicherheit durch Vergleich mit anderen Verbindungen des Isodrintyps bzw. Bishomopentaprismantyps vorgenommen werden.

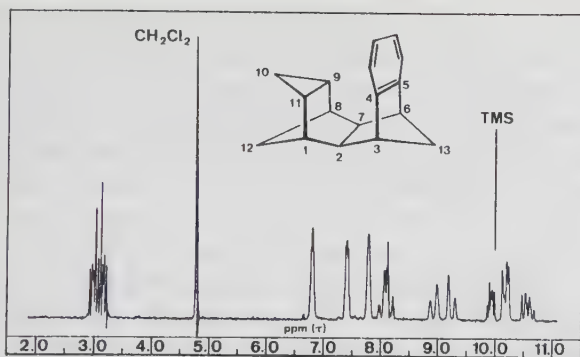


Abb. 28 90 MHz- ^1H -NMR-Teil-Spektrum von **113** in CDCl_3

$\tau = 2.87$				$\tau = 8.90$	d,	13-syn - H oder
3.23	m,	arom. - H				13-anti- H
6.75	m,	3(6) - H				
7.35	m,	2(7) - H		9.20	d,	13-anti- H oder
7.73	m,	1(8) - H				13-syn - H
8.02	d,	12 _{en} - H		9.90	m,	10 _{en} - H
8.13	d,	12 _{ex} - H		10.15	dd,	9(11) - H
				10.53	td,	10 _{ex} - H

113 ist im Gegensatz zu **98** weit weniger empfindlich gegen Luft-sauerstoff und kann ohne merkliche Polymerisation mehrere Wochen bei Raumtemperatur aufbewahrt werden, während **98** schon nach wenigen Tagen bei Raumtemperatur zum großen Teil polymerisiert ist.

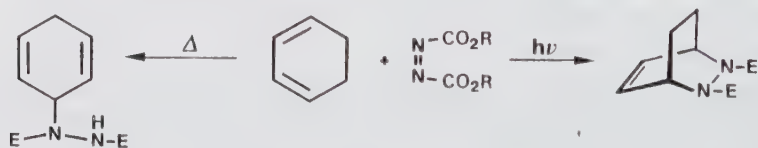
Photolyse von **113**

Zum Zeitpunkt der Photolyseexperimente mit **113** war noch kein PE-spektroskopisch bestimmter β -Parameter verfügbar, da sich bei der Analyse des PE-Spektrums Probleme ergaben. Im vor kurzem untersuchten **114** (s. Kap. 1.7) findet man zwischen Cyclopropanring und Benzolring ein Resonanzintegral von $H_{ij} = 0.20$ eV. Das Resonanzintegral **21** liegt mit 0.3 eV um 0.1 eV höher als in **114**. Diese geringere Wechselwirkung in **114** findet eine vernünftige Erklärung darin, daß die Koeffizienten des Aromaten kleiner sind und die Differenz der Energieniveaus von e_s und Ph_s größer ist. Geht man von der vereinfachen-

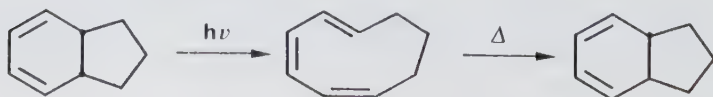
den Annahme aus, daß sich der durch die genannten Effekte verursachte Differenzbetrag $H_{ij} = 0.1$ eV auf das Paar 48/113 übertragen läßt, so ergibt sich für 113 ein Resonanzintegral von -0.27 eV. Dieser abgeschätzte Wert ist zwar kleiner als derjenige von 21, doch schien die stereoelektronische Situation in 113 günstiger als in 21 und zudem schien der Benzolchromophor eine selektivere und weniger energiereiche Anregung zu ermöglichen. Eine Rückreaktion 126 $\rightarrow$ 113 - wie sie bei 120 und 121 zu beobachten ist - ist ausgeschlossen, da sich dabei der Cyclopropanring wieder zurückbilden müßte $\neq$.

In Anlehnung an die bisherigen Erfahrungen bei Photoreaktionen, an denen ein Cyclopropanring beteiligt ist, versuchten wir die Cycloaddition durch indirekte Anregung zu realisieren. Photolysen in Acetonitril oder Ether mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen (Pyrex, Vycor, Quarz) führten auch bei längeren Belichtungszeiten nur zu Rückgewinnung oder Polymerisation von 113. In keinem Fall konnte ^1H -NMR-spektroskopisch ein Produkt mit olefinischen Protonen gefunden werden. So versuchten wir schließlich wie bei 98 die Reaktion sensibilisiert durchzuführen, ohne Erfolg.

Der hohe Polymeranteil bei allen Belichtungsexperimenten deutet möglicherweise aber auf ein photolabiles Zwischenprodukt hin und wir planen deshalb Abfangreaktionen von möglicherweise kleinen Stationärkonzentrationen an 126 mit Azoester oder anderen Dienophilen. Derartige Abfangversuche erscheinen uns erfolgversprechend, denn es gelingt z.B. glatt, Cyclohexadien-1,3 photochemisch mit Azoester zum normalen Diels-Alder-Addukt umzusetzen, während die rein thermische Reaktion die En-Reaktion ist ⁽¹²⁴⁾.

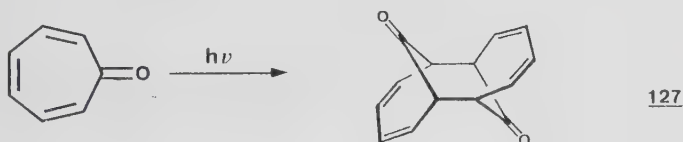


$\neq$ Es ist aber bekannt, daß auch beim Bicyclo[4.3.0]nonadien eine photochemische Ringöffnung zum cis, cis, trans -Cyclononatrien mit anschließender thermisch disrotatorischer Cyclisierung stattfindet (125).



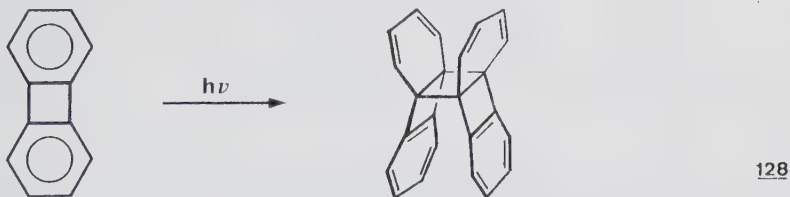
1.8.3 Photolyse von 90

Wie $(6\pi + 2\pi)$ -Cycloadditionen sind auch die $(6\pi + 6\pi)$ -Cycloadditionen entsprechend den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie photochemisch als $(\pi 6_s + \pi 6_s)$ -Reaktionen "erlaubt" (126). Das erste, allerdings bezüglich seines Ablaufs umstrittene Beispiel ist die photoinduzierte Tropondimerisierung zu 127 (127).



Eine detaillierte Analyse der photochemischen Reaktionen des Benzols wurde von BRYCE-SMITH vorgenommen (128). Dabei hängen die Selektionsregeln von der Art der angeregten Spezies und von der Möglichkeit des Auftretens von CT-Anregungen ab (48).

Ein weiteres, dem unseren eher vergleichbares Beispiel, ist die Photodimerisierung von Biphenylen zu 128, obwohl hier die beiden Benzolringe an einen Cyclobutanring² anneliert sind und somit an den Annelierungsstellen stark erhöhte Reaktivität resultiert (129).



In 90 sind dagegen die Benzolringe an Cyclopentanringe des Norbornengerüsts anneliert, woraus eine erhöhte Stabilität abgeleitet werden kann. Allerdings ist durch die spezielle Anordnung der beiden Benzolringe in 90 die intramolekulare Reaktion gegenüber der intermolekularen bei Biphenylen begünstigt. Andererseits waren wir uns auch der Tatsache bewußt, daß (2.2)-p-Cyclophan mit noch günstigeren Strukturparametern als 90 und gleichem Resonanzintegral ($\beta = -0.50$ eV) unter den verschiedensten Photolysebedingungen keine intramolekulare $(6\pi + 6\pi)$ -Cycloaddition eingeht (93), sondern unter α -Spaltung und Lösungsmittelreaktionen abreagiert. Da auch im Fall von 110 ausschließlich α -Spaltung eintritt, war sie auch bei 90 nicht auszuschließen.

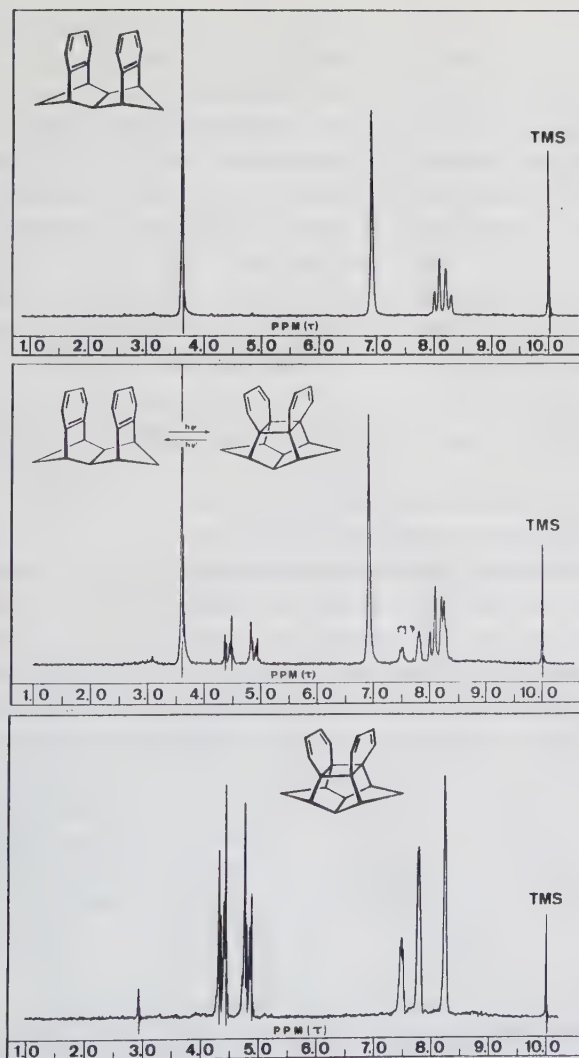


Abb. 29 90 MHz- ^1H -NMR-Spektren von **90** (CCl_4) vor der Reaktion, des Photogleichgewichtsgemisches und von **129** (CDCl_3).

129 : $\tau = 4.36$	AA', 4 H	$\tau = 7.77$	m, 1(14,16,18) -H
	4.83	BB', 4 H	8.23 m, 19(20) -H
	7.46	m,, 17(20) -H	

daß hier im Gegensatz zur Photogleichgewichtsreaktion 98 $\rightleftharpoons$ 122 nahezu einheitlich die α -Spaltung stattfindet, was seine Erklärung darin hat, daß dadurch zweimal die Resonanzenergie des Benzolringes zurückgewonnen wird. β -Spaltung würde zum Hexatrien 130 führen, welches der polymerisationsfähige Photolysebestandteil sein könnte. Die thermische Beständigkeit von 129 ist erstaunlich, handelt es sich dabei doch um ein "dimeres Benzol" von denen bekannt ist, daß sie schon bei Raumtemperatur und darunter in Benzol zerfallen (s. Diskussion). So bleibt 129 mehrere Stunden in siedendem CCl_4 (77°C) unverändert. Auch beim Erhitzen in siedendem Toluol zeigt sich kaum eine Veränderung. Erst in rückfließendem Xylol tritt eine Rückspaltung zu 90 ein.

Die verhältnismäßig stabile, in einem Abstand von $d_1 \approx 3.1 \text{ \AA}$ synfixierte Anordnung der beiden Cyclohexadien-Partialstrukturen gibt Anlaß zu interessanten chemischen, UV- und PE-spektroskopischen Untersuchungen (s. UV-Diskussion Kap. 1.8.5)

Eine naheliegende Reaktion des Biscyclohexadiens 129 wäre eine "Domino-Diels-Alder-Reaktion" ⁽¹³⁰⁾. Unsere ersten Versuche mit ADM führten zwar zur Umsetzung und zur Bildung eines Additionsproduktes, doch konnte bisher aufgrund der geringen Substanzmengen keine Charakterisierung vorgenommen werden. Denkbar sind zwei Additionsrichtungen A und B, die zu den Strukturen 131 bzw. 132 führen.

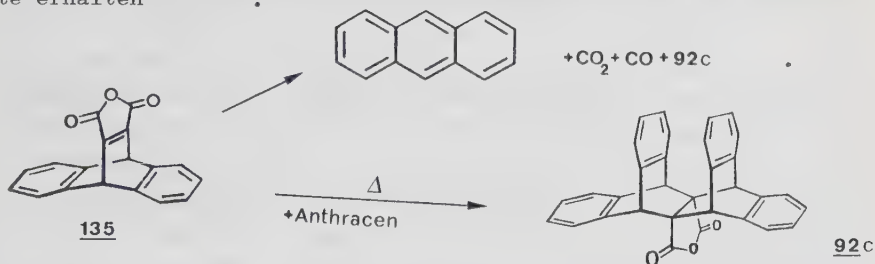


Die Untersuchungen in dieser Richtung werden fortgesetzt. Auch sind triplettensensibilisierte Photolysen von 129 geplant, die eventuell über das Zwischenprodukt 133 zum hochinteressanten polycyclischen Kohlenwasserstoff 134 mit Hexaprisman-Struktur führen.



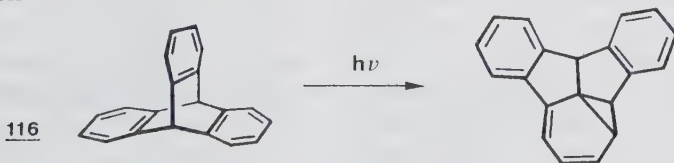
1.8.4 Photolyse von 92c

Ein potentielles System für eine $(6\pi + 6\pi)$ -Photocycloaddition ist auch das schon erwähnte "Janusen" 92. 92c, das schon 1934 von DIELS bei der Thermolyse von Dibenzobarrelendicarbonsäureanhydrid 135 gefunden wurde, läßt sich nach einem modifizierten Verfahren, äquimolare Mengen 135 und Anthracen in ortho-Dichlorbenzol in 80 % Ausbeute erhalten [†] (131).



Auch Dibromjanusen 92b ⁽¹⁰⁹⁾ und unsubstituiertes 92a ⁽⁹⁷⁾ sind bekannt, doch ist 92c besser zugänglich und zudem als Ausgangsprodukt für die geplanten Synthesen von 117 und 118 hervorragend geeignet.

Das Photoverhalten von 92c war deshalb besonders reizvoll, da gleichzeitig der Strukturteil des Dibenzobarrelens bzw. Triptycens 116 (1,4 -Dien) und der von 90 (1,6 -Dien) resultiert. Somit war auch - anders als bei 90 - die Möglichkeit zur Di- π -methanumlagerung, wie sie tatsächlich im Triptycen beobachtet wird, gegeben ⁽¹³²⁾.



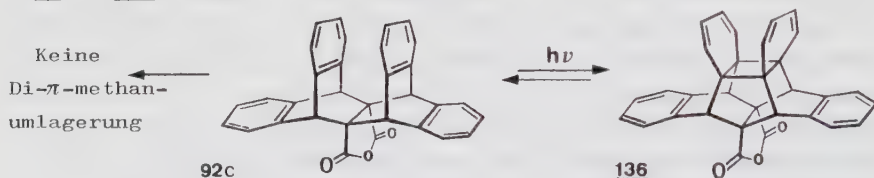
Aus der Röntgenstrukturanalyse von 92b ergibt sich der Abstand im 1,6 -Dien-Strukturteil zu 2.99 Å, während der im 1,4 -Dien-Strukturteil mit 2.45 Å wesentlich kürzer ist (vgl. Kap. 1.6).

Formal stellt sich die Frage, welcher der beiden Wechselwirkungsparameter $\beta_{1,6}$ (1,6-Dien) oder $\beta_{1,4}$ (1,4-Dien) dominant wird.

[†] Unsubstituiertes 92a geht nach ersten Versuchen bei monochromatischer Belichtung in UV-Konzentration keine $(6\pi + 6\pi)$ -Photocycloaddition ein (133).

Die Trennung der Teilwechselwirkungen $\beta_{1,6}$ und $\beta_{1,4}$ von dem möglicherweise vorhandenen Gesamtwechselwirkungsparameter β_G , der auch die homokonjugative Wechselwirkung über die p-Orbitale der Carbonylgruppen mit einschließt, ist sicherlich eine gute Näherung.

92c wurde in Anlehnung an die Photolyse von 90 ($\lambda = 254$ nm, Hg-Niederdruckbrenner, Rayonet-Photoreaktor) in CH_3CN belichtet (92c ist in letzterem nicht ausreichend löslich). Nach ca. 8 Std. hatte sich 92c zu ca. 25 % umgesetzt, das Photoprodukt war laut ^1H -NMR-Spektrum eindeutig das der $(6\pi + 6\pi)$ -Cycloaddition im 1,6-Dien-Teil. Hinweise auf ein Di- π -methanumlagerungsprodukt waren auch im 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 30) nicht zu finden. Wie aus fortgesetzter Bestrahlung hervorgeht, handelt es sich auch in diesem Fall um eine Photogleichgewichtsreaktion, deren Produktverhältnis - wie bei 90, 98 und 120 - bei ca. 3 : 1 (92c : 136) liegt.



Durch Lösen des amorphen Photolyseproduktgemisches in 80 °C heißem DMSO läßt sich eine Anreicherung von 136 bis zu 50 % erzielen, jedoch werden dabei auch erhebliche Anteile der ebenfalls und in größerem Umfang als bei 90 gebildeten Polymeren mitgelöst. Auch diese Reaktion ist stark von der Qualität des verwendeten Acetonitrils abhängig. Es gelang bisher nicht, das Photoprodukt 136 durch fraktionierende Kristallisation oder durch PSC von 92c abzutrennen. Die Charakterisierung von 136 durch Diels-Alder-Reaktion wie bei 122 und 129 ist im Gange. Aufgrund der großen Ähnlichkeit des AA'BB'-Spektrums der Olefinprotonen mit dem von 129 und des Auftretens von nur zwei zusätzlichen Singulett für die benzhydrylischen- und aromatischen Protonen im Verhältnis 1 : 2 halten wir die Struktur von 136 für ausreichend gesichert.

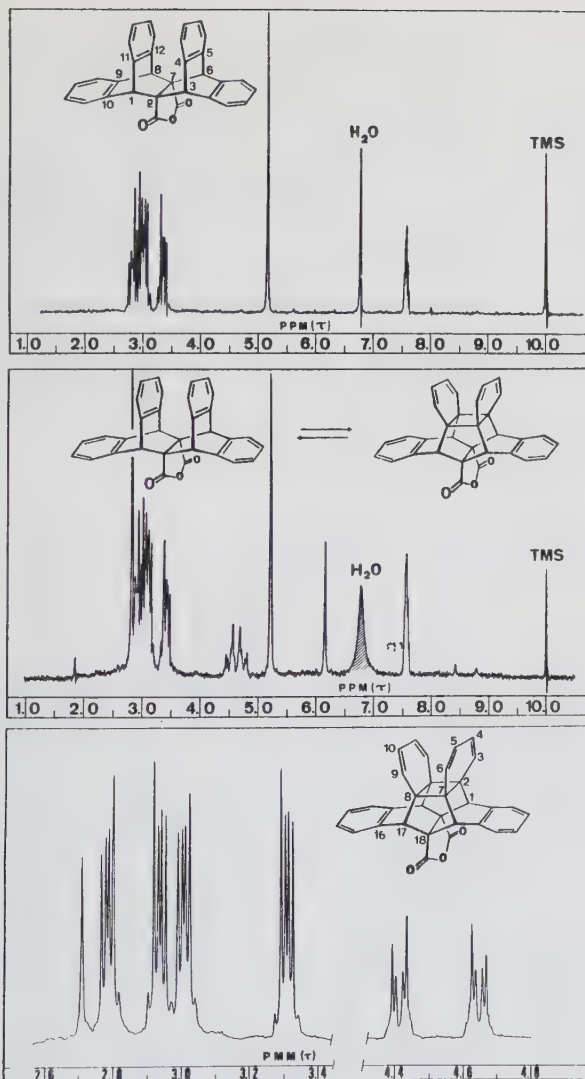


Abb. 30 90 MHz- ^1H -NMR-Spektren von **92 c**, Photogleichgewichtsgemisch **92 c**/**136** in $[\text{D}_6]$ DMSO und 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (Ausschnitt) des Photogleichgewichtsgemisches **92 c**/**136** in $[\text{D}_6]$ DMSO; in letzterem ist der Olefin-AA'BB'-Teil um einen Faktor 5 verstärkt.

¹H-NMR-Daten von 92 c, 250 MHz, D₆-DMSO :

$\tau = 2.75-2.82$	m,	4 - H	$\tau = 3.26-3.34$	m,	4 - H
2.89-2.97	m,	4 - H	5.14	s,	1(3,6,8) - H
2.98-3.04	m,	4 - H	Sehr wahrscheinlich ist das AA'BB'-Spektrum bei höherem Feld den arom. Protonen in Ring B und C zuzuordnen.		

¹H-NMR-Daten von 136 , 250 MHz, D₆-DMSO, entnommen aus dem 250 MHz-Spektrum des Photogleichgewichtsgemisches :

$\tau = 2.47$	br.s.	8 arom.-H
4.37-4.46	m,	4(5,10,11)-H
4.60-4.69	m,	3(6,9,12) -H
6.17	s,	1(14,17,19)- H

1.8.5 Elektronenspektren

Die Verbindungen 90, 92, 98 ⁽¹⁰⁴⁾, 102 , 110 ⁽¹¹⁰⁾, 129 und 226 b bieten aufgrund der speziellen Anordnung ihrer Chromophore die ideale Möglichkeit zum Studium elektronischer Wechselwirkungseffekte, wie UV-spektroskopisch feststellbare CT-Wechselwirkungen bzw. PE-spektroskopisch bestimmbare "through space" -Wechselwirkungen (s. Kap. 1.7). Nach Mulliken's Theorie ⁽¹³⁴⁾ sind intramolekulare Charge-Transfereffekte zwischen zwei Benzolringen von schwacher Intensität, wenn beide unsubstituiert vorliegen, dagegen von starker Intensität, wenn einer der beiden mit elektronenziehenden Gruppen wie NO₂, CN, F usw. substituiert ist. Keine CT-Bande sollte beobachtbar sein, wenn gleichzeitig aus beiden Ringen durch die genannten funktionellen Gruppen die Elektronendichte erheblich verringert wird, wie z.B. in 146 (s. Kap. 1.9).

Der CT-Effekt läßt sich in zwei Komponenten zerlegen. Zum einen in einen Dipol-Dipol-WW-Term, zum anderen in eine sogenannte "dative" Komponente, wobei letztere auf einen Elektronentransfer nach Lichtanregung vom HOMO des Donors auf das LUMO des Acceptors zurückgeführt wird. Dieser Vorgang äußert sich im Auftreten einer sogenannten langwellig verschobenen Charge-Transfer-Bande (CT-Bande) im UV-Spektrum. Derartige Elektronendichte-Übertragungen sind nur bei signifikanter Wechselwirkung zwischen HOMO und LUMO beobachtbar. Handelt es sich bei den wechselwirkenden Donor- und Acceptorkompo-

nenten um Moleküle unterschiedlicher Stoffgruppen, so bezeichnet man die nach Lichtanregung resultierenden Zustände als "Exciplexe" (excited complex). Sind Donor- und Aczeptormolekül identisch, so nennt man die angeregten Zustände "Excimere" (excited dimere). Letztere sind häufig bei kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Anthracen, Pyren.

Excimere und Exciplexe sind oft Vorstufen photochemischer Reaktionen. Aus Fluoreszenzspektren ergeben sich deshalb Rückschlüsse auf potentielle Photoreaktionen.

Die UV-Spektren der Benzoverbindungen 90, 92 a (97), 92 c, 110 (135) und 226 b weisen nur für die drei erstgenannten eine CT-Bande auf, während in 226 b nur bei höheren UV-Konzentrationen eine sehr schwache, allerdings ebenfalls breite, bei ca. 310 nm beginnende Bande mit $\epsilon_{300} \sim 40$ registriert wird. Bei 110, dessen UV-Spektrum

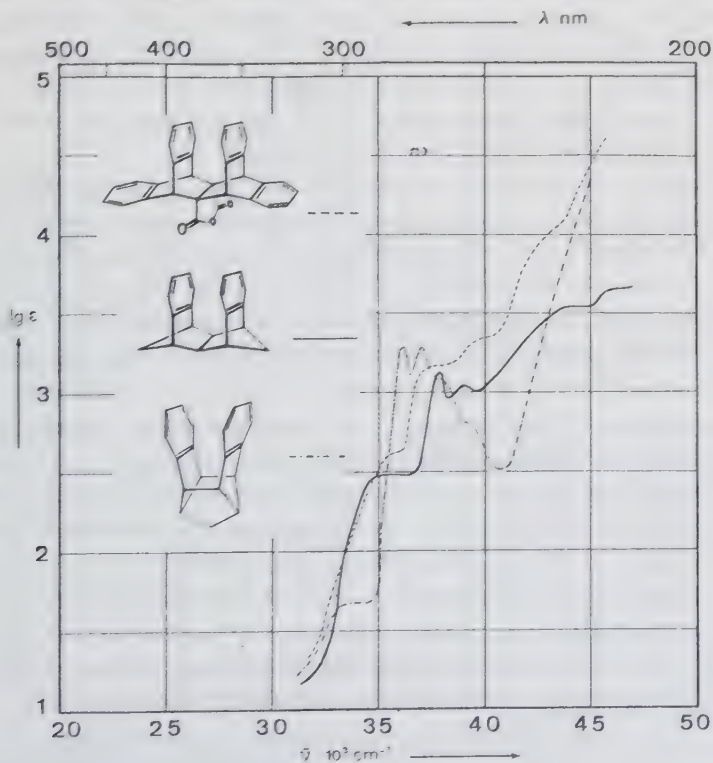


Abb. 31 Elektronenspektren der Verbindungen 90, 92 c und 226b

(222 nm (20500), 263 (1770), 270 (2020) und 278 (1220)) dem von 226b sehr ähnlich ist, kann allerdings nach Mitteilung von STAAB keine CT-Bande gefunden werden (135).

Die in den drei genannten Fällen bei ca. 300-305 nm beginnenden, breiten CT-Banden besitzen bei 285 nm einen nahezu identischen Extinktionskoeffizienten von 300. Die CT-Bande in 90 ist im Vergleich mit denen von 92 a und 92 c verhältnismäßig breit (273-305), sodaß die folgenden intensiveren Absorptionen im Gegensatz zu 92 a (λ_{max} . 272, 267 nm) und 92 c erst bei 264 bzw. 257 nm zu beobachten sind (s. Abb. 31). Das Spektrum von 92 c zeigt im Bereich von 250-280 nm kaum Strukturierung; die dem Spektrum von 92 a (97) vergleichbaren Absorptionen bei 272 und 267 nm erscheinen nur als schwache Schultern bei 273 und 265 nm.

In Übereinstimmung mit der Existenz von CT-Banden in den genannten Verbindungen ist das photochemische Verhalten. So gehen 90 und 92c die $(6\pi + 6\pi)$ -Photocycloaddition ein ^{#1}, während 110 zu Phenanthren und Naphthalin spaltet. Auch bei 226b konnte nach ersten orientierenden Photolyseversuchen unter gleichen Bedingungen keine Photoreaktion gefunden werden (s. Kap. 2.6.1).

Ein interessantes UV-Spektrum zeigt auch das Photoprodukt 129 (s. Abb. 32). Die sehr breite, schon bei 340 nm beginnende Bande ($\epsilon_{290} = 2000$) deuten wir ebenfalls als CT-Bande, da eine elektronische Wechselwirkung der beiden eng benachbarten Cyclohexadien-Teilstrukturen (vgl. S. 72) durchaus möglich ist. Dies wird deutlich durch den Vergleich mit den Elektronenspektren von 232 und 1,3-Cyclohexadien (136). In 232 liegen die beiden Cyclohexadien-Partialstrukturen in einer Ebene ^{#2} und sind somit zur elektronischen Wechselwirkung nicht befähigt.

Unerklärlich bleiben die in der Literatur angegebenen Extinktionskoeffizienten für 1,3-Cyclohexadien, welche sogar noch etwas größer sind als für die Bis-cyclohexadiene 129 und 232.

Homokonjugative Effekte, wie sie z.B. in 129 vorhanden sind, soll-

^{#1} Bei 92 a konnte trotz der deutlichen CT-Wechselwirkung eine $(6\pi + 6\pi)$ -Photocycloaddition nicht beobachtet werden (133).

^{#2} Laut Molekülmodell bilden die zwei Cyclohexadienstrukturen in 232 einen Interplanarwinkel von nahezu 180° miteinander

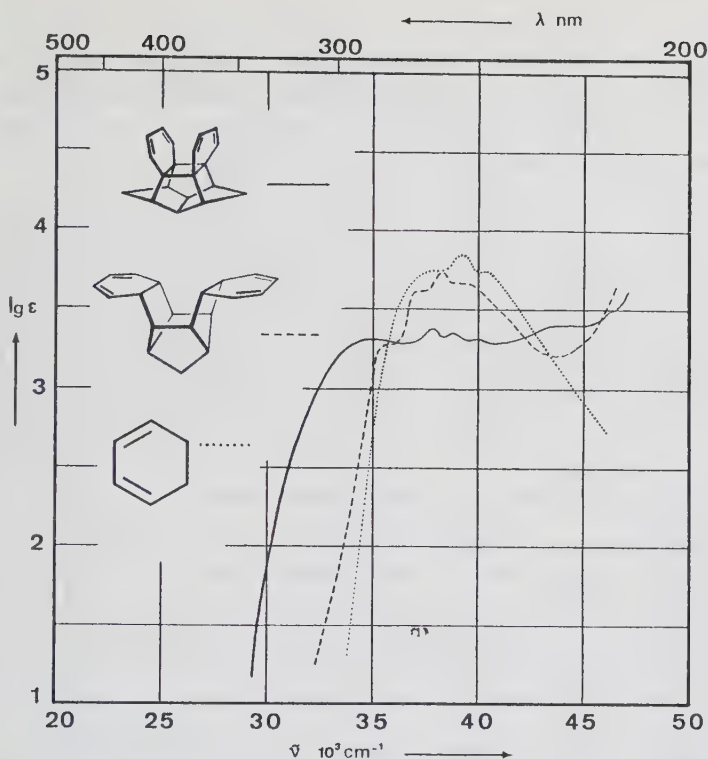


Abb. 32 Elektronenspektren der Verbindungen 129, 232 und der Referenzverbindung 1,3-Cyclohexadien.

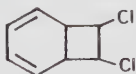
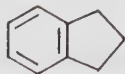
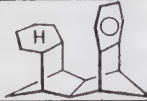
ten auch PE-spektroskopisch erfaßbar sein $\neq$. Möglicherweise wird aber die "through space" -Komponente durch einen beträchtlichen "through bond" -Effekt überlagert, da bekanntlich der Cyclobutan-ring als "Relais" für indirekte Wechselwirkungen fungieren kann⁽³⁶⁾.

Eine ähnliche elektronische Wechselwirkung zwischen der Cyclohexadien-Teilstruktur und dem Benzolring läßt sich auch in 102 durch Spektrenvergleich mit 103 ableiten. 102 zeigt einen nahezu identischen Kurvenzug (gleiches Lösungsmittel, CH_3CN), wie 103, doch ist das Gesamtspektrum um ca. 9 nm bathochrom verschoben.

$\neq$ PE-Studien zur homokonjugativen Wechselwirkung von syn-fixierten, polycyclischen Polyensystemen wie z.B. 129 u. 232 sind im Gang.

Das Spektrum von **102** resultiert aus einer Superposition eines Benzol- und eines Cyclohexadienspektrums; bei ähnlicher Absorptionslage beider Teilchromophore (250 - 280 nm) zeigen 1,3-Cyclohexadiene allgemein mehrfach größere Extinktionskoeffizienten als die vergleichbaren Benzolderivate (s. Tabelle VI).

Tabelle VI

	$\lambda_{\text{max.}}$ 285 sh ϵ 1000	270 6300	255 7900	242 5000	C_6H_{12}	
	$\lambda_{\text{max.}}$ 284 ϵ 950	271 2100	258 3100	243 2800	CH_3CN	
	$\lambda_{\text{max.}}$ 274 ϵ 1550	267 1350	261 850	216 7600	C_6H_{12}	
	$\lambda_{\text{max.}}$ 290 ϵ 1275	277 3100	269 3350	259 2550	225 11000	CH_3CN
	$\lambda_{\text{max.}}$ 277 ϵ 540	271 620	264 450	224 7500	CH_3CN	
	$\lambda_{\text{max.}}$ 282 ϵ 1980	270 4050	261 5300	253 4700	244 sh 3150	CH_3CN

Geht man von der fiktiven Annahme aus, daß in **102** zwischen den Partialchromophoren keinerlei elektronische Wechselwirkung vorhanden ist, dann sollte man infolge der genannten Tatsachen für **102** in etwa das Spektrum von **232** erwarten. Für die bathochrome Verschiebung des Gesamtspektrums um ca. 9 nm gegenüber **232** und die schon bei ca. 305 nm beginnende längstwellige Bande könnte ebenfalls eine schwache transannuläre Wechselwirkung die Ursache sein. Aus den UV-Spektren von **98** und **113** lassen sich zusammen mit der Referenzverbindung **111** keine signifikanten Effekte hinsichtlich elektronischer Wechselwirkungen ablesen. Die nur bei hohen UV-Konzentrationen beobachtbaren Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_{300} \sim 10$) lassen keine reelle Aussage über eine elektronische Wechselwirkung

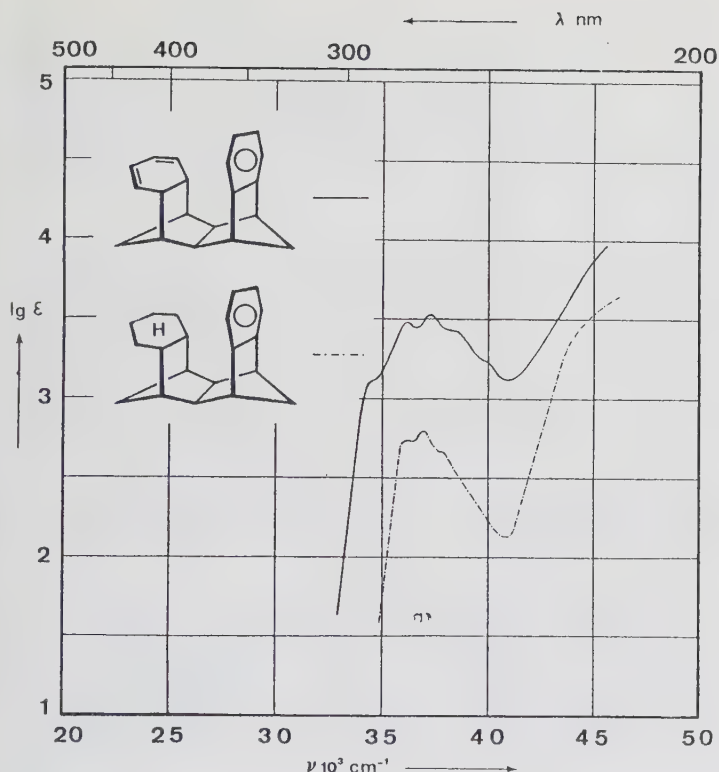
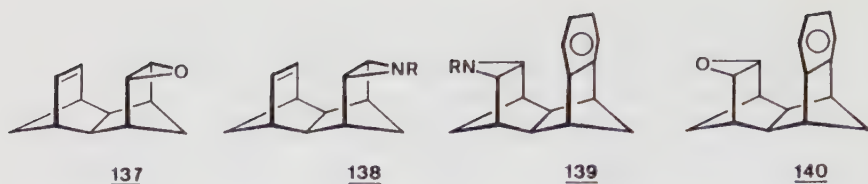


Abb. 33 Elektronenspektren der Verbindungen 102 und 103

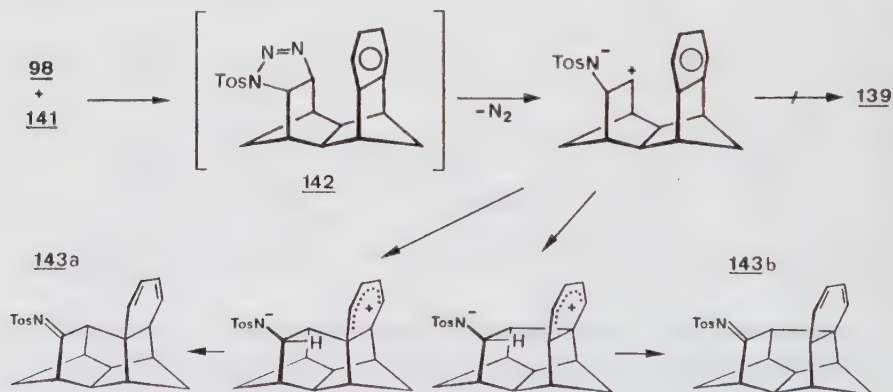
(CT-Bande) zu, obwohl PE-spektroskopisch zumindest für 98 eine beträchtliche "through space" -Wechselwirkung festgestellt werden konnte.

1.9 Reaktion von 98 mit Tosylazid und mit m-CPBA

Da es beim Grundgerüst 44 trotz intensiver Bemühungen aufgrund zu großer TA-Reaktivität nicht gelungen war, das Monoepoxid 137 und das Monoaziridin 138 zu isolieren, war es interessant zu wissen, ob sich möglicherweise wegen verminderter TA-Reaktivität in 98 das Aziridin 139 und das Epoxid 140 bilden würden.



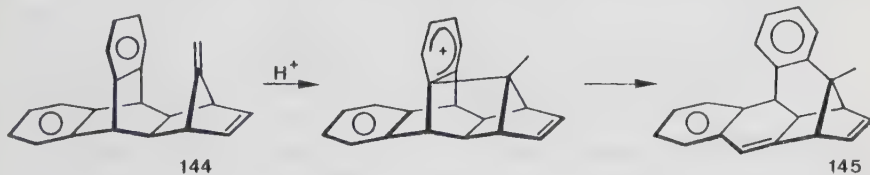
Bei der Umsetzung von 98 mit äquimolaren Mengen "Tosylazid" 141 in CCl_4 bildet sich überraschenderweise, sehr wahrscheinlich über das instabile, nicht isolierte Triazolin 142, durch N_2 -Eliminierung gefolgt von einer Transanularreaktion ein Produktgemisch, aus dem sich in 70 %iger Ausbeute das Isomerengemisch 143 a,b in kristalliner Form isolieren läßt. Eine Isomerentrennung konnte bisher nicht erreicht werden. Das Aziridin 139 konnte nach Abtrennung von 143 a,b NMR-spektroskopisch in der Mutterlauge nicht nachgewiesen werden. Die Bildung von 143 a,b aus 142 wird aus dem Formelschema ersichtlich.



Das NMR-Spektrum des Isomerengemisches (s. Abb. 119, Exp. Teil) ist erwartungsgemäß sehr komplex und eine Unterscheidung zwischen 143 a (cross-Cyclisierungsprodukt) und 143 b (parallel-Cyclisierungsprodukt) unmöglich. Daß es sich bei 143 a,b tatsächlich um Produkte mit Cyclohexadien-Teilstrukturen handelt, wird aus dem UV-Spektrum sowie aus einer Diels-Alder-Reaktion mit NPTD ersichtlich. NMR-spektroskopisch kann das Verhältnis 143 a,b zu ca. 1 : 1 bestimmt werden.

Ionische Transanularreaktionen im "Isodrin" -Gerüst in Folge elektrophiler Additionen (H^+ , Br_2 , J_2 , $Hg(OAc)_2$ usw.) sind bekannt und führen in unterschiedlichen Verhältnissen zu "cross"- und "parallel"-Cyclisierungsprodukten (137).

Weit weniger bekannt sind ionische TA-Reaktionen, an denen ein Benzolring beteiligt ist. Ein Beispiel ist die Reaktion 144 $\rightarrow$ 145,



bei der, anders als in 142, keine Hydridwanderung an das Penta-dienylkation stattfindet und deshalb keine Cyclohexadien-Teilstruktur gebildet wird (138).

Bei der Umsetzung des Isomerengemisches 143 a,b mit NPTD zeigt sich, daß sowohl 143 a als auch 143 b ein Diels-Alder-Addukt liefert. Durch verlustreiche fraktionierende Kristallisation aus Ethanol kann eines der beiden Addukte bis zu 95 % angereichert werden. Das 360 MHz ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 34) liefert allerdings keinen eindeutigen Hinweis, ob es sich dabei um das "cross"-Cyclisierungsprodukt 146 a oder um das "parallel"-Cyclisierungsprodukt 146 b handelt.

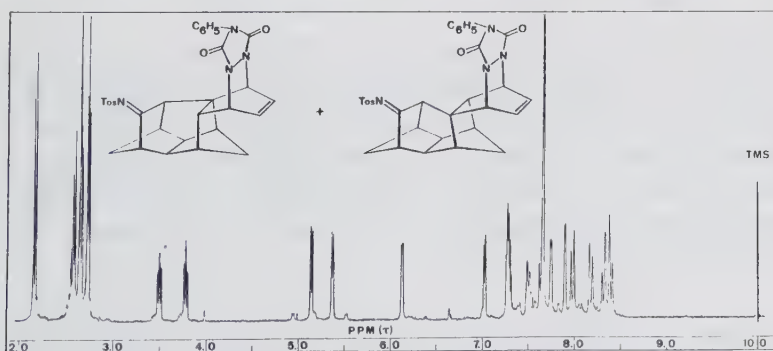
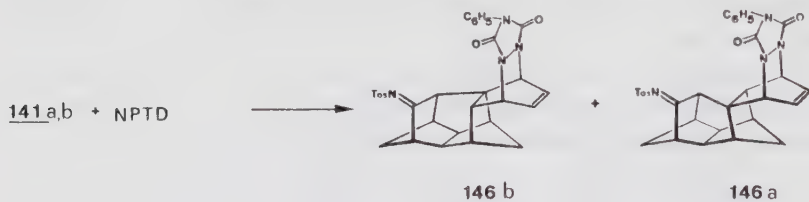


Abb. 34 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 146 a und/oder 146 b in $CDCl_3$

$\tau = 2.15$	d, arom. - H	$\tau = 7.28$	m, 2 - H
2.50 -	m, arom. - H	7.50	m, 1 - H
2.78		7.65	br.s. 4- H
3.50	m, 15- od. 16- H	7.75	m, 1 - H
3.78	m, 16- od. 15- H	7.90	s, 1 - H
5.14	m, 1 - od. 12- H	7.98	d, 1 - H J = 11 Hz
5.36	m, 12- od. 1 - H	8.18	d, 1 - H J = 11 Hz
6.13	m, 1 - H	8.31	d, 1 - H J = 11 Hz
7.02	m, 1 - H	8.40	d, 1 - H J = 11 Hz

Die Signale mit kleiner Intensität (ca. 5 %) sind dem zweiten Isomeren zuzuordnen, welches nicht in ähnlichem Ausmaß angereichert werden konnte.

Auch hier muß wie im Falle von 125 die Stereochemie der Diazabicyclo[2.2.2]octan -Teilstruktur offen bleiben.



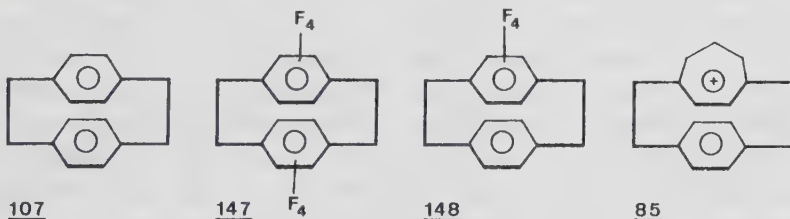
Reaktion von 98 mit m-CPBA :

Bei der Umsetzung von 98 mit äquimolarer Menge m-Chlorperbenzoesäure in CH_2Cl_2 erhält man gleichfalls ein komplexes Produktgemisch, welches laut DC aus mindestens 5 Produkten bestand. Aus dem Rohprodukt-NMR-Spektrum war die Bildung neuer olefinischer Produkte zu entnehmen, was auf einen ähnlichen Reaktionsablauf wie im Falle 98 $\longrightarrow$ 143 hindeutet. Auf eine Trennung des Produktgemisches wurde verzichtet.

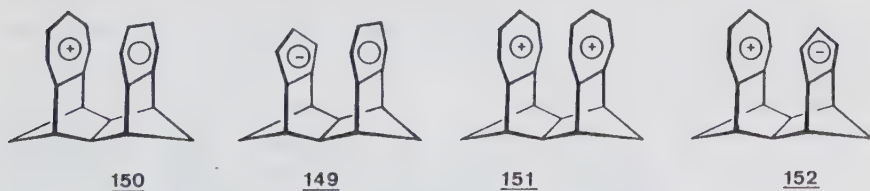
1.10 Syntheseveruche zu 150

Schwache transannuläre Wechselwirkung ist nach der Theorie (134) zwischen gleichartig substituierten, elektronenreichen Benzolringen zu erwarten, während stärkere CT-Wechselwirkung zwischen ei-

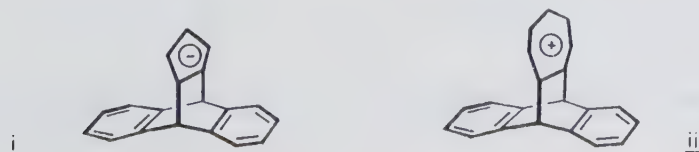
nem π -Elektronen liefernden und einem π -Elektronen armen Aromaten mit z. B. π -Säurecharakter vorausgesagt werden. Dagegen ist z. B. für 147 mit zwei elektronenarmen Benzolringen keine CT-Bande im UV-Spektrum zu beobachten ⁽¹³⁹⁾. Exemplarisch seien die Verbindungen 107, 147, 148 und 85 angeführt (s. auch Kap. 1.6 und Kap. 1.8.5).



Noch ausgeprägter als in 148 sollten die CT-Wechselwirkungen in Verbindungen des Typs 85 sein, wie sie kürzlich gleichzeitig von mehreren Arbeitskreisen hergestellt und hinsichtlich ihrer UV-spektroskopischen Eigenschaften untersucht worden sind ^(88a). Da in 90 sowohl UV- als auch PE-spektroskopisch deutliche CT- bzw. "through space" -Effekte feststellbar und im Betrag denen von 107 vergleichbar sind, war bei hoher Transanularreaktivität in 90 und 98 (im Gegensatz zu 107) interessant, zu 85 analoge Verbindungen mit "Isodringerüst" zu synthetisieren. Die in Frage kommenden ionischen Abkömmlinge von 90 sind 149 und 150 $\neq$. Attraktiv sind auch die zweifach ionischen Systeme 151 und 152.



$\neq$ Ein 149 vergleichbares Molekül ist i (140). Auch das analoge kationische ii ist bekannt (141).



Wir widmeten uns der Synthese von 150, da in der Literatur schon zahlreiche Methoden der Ringerweiterung vom Sechsring zum Siebenring vorlagen.

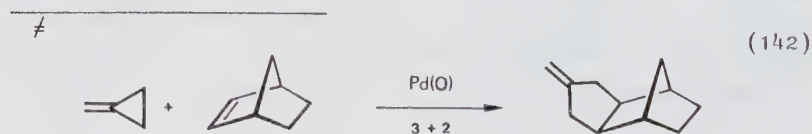
Dagegen gibt es nur wenige brauchbare Methoden $\neq$, um z.B. ausgehend von 98 direkt in Art einer (3 + 2) -Cycloaddition zu Vorstufen von 149 zu gelangen.

Als geeignete Substrate für eine Ringerweiterungsreaktion boten sich die Verbindungen des Typs 153 an, wobei X = CO, -N=N- nach erfolgter Homologisierung als gute "Abgangsgruppe" dienen sollten. Die dafür geeigneten Verbindungen sind 100 und 105. Eine andere Möglichkeit wäre die Homologisierung des ebenfalls verfügbaren 102 (Syntheseweg 2). Im folgenden seien die von 100, 102 und 105 ausgehenden Synthesen für 150 kurz skizziert.

Syntheseweg I :

Wir begannen zunächst mit Weg I, da 100 in ausreichender Menge verfügbar war und die Homologisierung zu 154 sowie dessen saure Hydrolyse zu 155 in Analogie zu anderen Fällen problemlos verlaufen sollten.

Cyclopropaniert man 100 nach bewährter Methode mit Diazomethan/CuBr, so erhält man in 91 %iger Ausbeute 154, welches durch sein ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 35) ausreichend charakterisiert wird. Auffällig ist die Lage des 5_{en} -Cyclopropanprotons ($\tau = 8.66$), welches offensichtlich durch das Sauerstoffatom der benachbarten Methoxygruppe deutlich tieffeld verschoben wird.



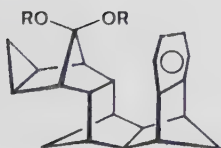
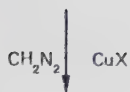
Annelierung über Oxalylkationen war für unsere Zwecke nicht geeignet.

Syntheseweg I

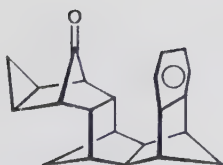
Syntheseweg II

Syntheseweg III

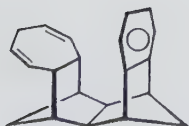
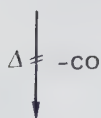
100



154



155

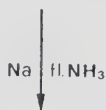


156

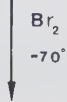
102



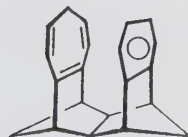
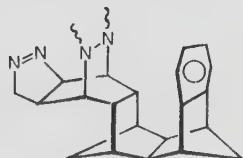
158



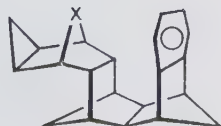
159



105



160



153

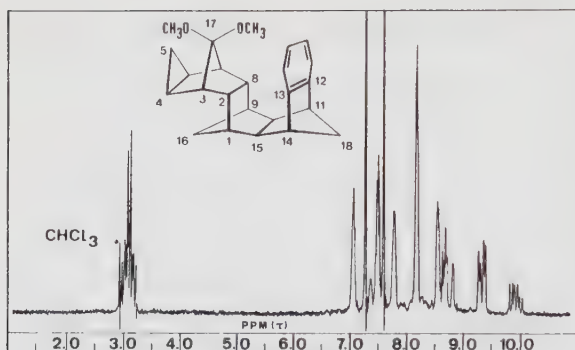


Abb. 35 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 154 in CDCl_3

$\tau = 2.93\text{--}3.23$	m, arom.-H	$\tau = 8.16$	m, 4-H
7.03	m, 11(14)-H	8.53	m, 2-H
7.25	s, $-\text{OCH}_3$	8.66	m, 5_{en} -H
7.40	d, 1-H $J=10.5$ Hz	8.75	d, 1-H $J=10.5$ Hz
7.48	m, 2-H	9.30	dd, 4(6)-H
7.57	s, $-\text{OCH}_3$	9.90	td, 5_{ex} -H
7.75	br.s. 2-H		
$J_{4,5_{\text{ex}}} = J_{6,5_{\text{ex}}} = 7$ Hz		$J_{4,5_{\text{en}}} = J_{6,5_{\text{en}}} = 3$ Hz	
$J_{5_{\text{ex}},5_{\text{en}}} = 5.5$ Hz		$J_{16a,16s} = 10.5$ Hz	

Eine Zuordnung der Brückenkopfprotonen 1(9) - H, 2(8) - H, 3(7) - H und 10(15) - H kann nicht vorgenommen werden.

Die saure Hydrolyse von 154 zu 155 verlief wider Erwarten nicht so glatt wie z.B. bei 100 und 230. Möglicherweise sind sterische Gründe dafür verantwortlich. So war 4-tägiges Rühren einer heterogenen Mischung aus 40 %iger Schwefelsäure und einer Lösung von 154 in CH_2Cl_2 erforderlich, um quantitativen Umsatz zu erreichen.



Das 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum bestätigt eindeutig die Struktur des Ketons 155. Auffällig ist auch hier wieder die chemische Verschiebung des 5_{en} -Protons. In diesem Fall kommt es, stark beeinflusst durch den diamagnetischen Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe, bei $\tau = 9.95$ zur Resonanz. Auch fällt auf, daß anders als bei 154 beide Methylengruppen (C_{16} und C_{18}) als AB-Spektrum erscheinen. Die Zuordnung basiert auf der Tatsache, daß das zum Cyclopropanring syn-ständige Proton der C-16 -Methylengruppe einem massiven Kompressionseffekt mit den Methincyclopropanprotonen ausgesetzt ist und zudem auf die Kante des Cyclopropanringes weist und daher bei $\tau = 7.12$ zur Resonanz kommt. Der Methylengruppe an C-18 wird daher das AB-Signal bei $\tau = 7.98$ und 8.10 zugewiesen, in guter Übereinstimmung mit den vergleichbaren Methylenprotonen in 90.

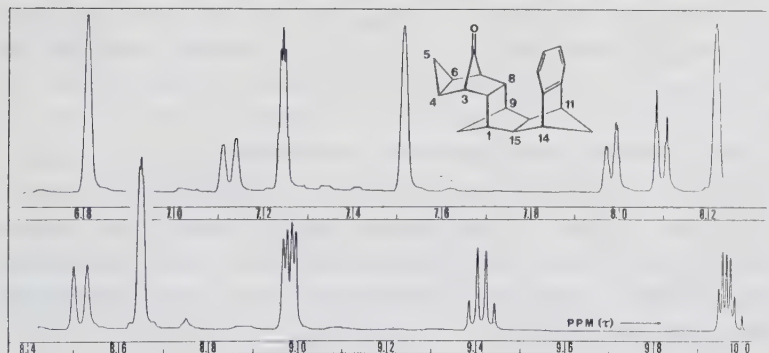


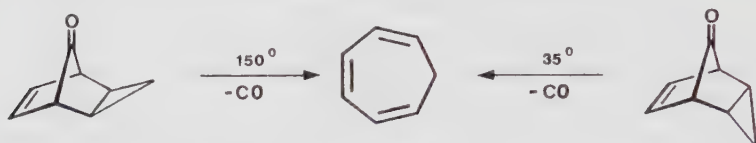
Abb. 36 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 155 in CDCl_3

$\tau = 2.96$	AA'	arom. -H	$\tau = 8.10$	d,	18a - od. 18s -H
3.12	BB'	arom. -H	8.22	m,	2 - H
6.81	m,	11(14)-H	8.52	d,	16a -H
7.12	d,	16s -H	8.65	m,	2 - H
7.24	m,	2 - H	8.98	dd,	4(6) -H
7.52	m,	2 - H	9.41	td,	5a -H
7.98	d,	18s - od. 18a -H	9.96	td,	5s -H

$$J_{16s,16a} = 10.5 \text{ Hz}, \quad J_{18s,18a} = 8 \text{ Hz}, \quad J_{5en,5ex} = 6.5 \text{ Hz},$$

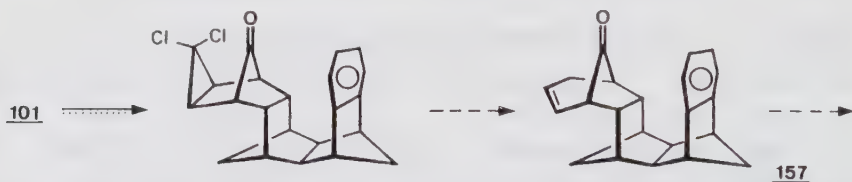
$$J_{4,5ex} = J_{6,5ex} = 7 \text{ Hz}, \quad J_{4,5en} = J_{6,5en} = 3 \text{ Hz}.$$

Die Decarbonylierung von 155 war problematisch. Es war bekannt, daß sowohl das exo- als auch das endo-Cyclopropanonorbomnanon glatt Cycloheptatrien liefert, doch war klar, daß durch das Fehlen jeglicher anchimerer Beteiligung (CC-Doppelbindung, endo-Stellung des Dreiringes) die "cheletrope" Eliminierung von CO aus 155 sehr hohe Aktivierungsenergien erfordert.



Erste Pyrolyseversuche bei 350 °C in der Gasphase bestätigten dies; 155 wurde nahezu quantitativ zurückisoliert. Die Pyrolyse bei 500 °C lieferte dann ein komplexes Produktgemisch, aus dessen NMR-Spektrum neben Ausgangsprodukt die Bildung neuer olefinischer Produkte zu entnehmen war. Doch weder PSC noch präp. GC führten zur Isolierung von 156. Auch weitere modifizierte Pyrolyseversuche ergaben keine besseren Ergebnisse.

Eine Alternativsynthese zu Weg I war die Addition von Dichlorcarben an 100 bzw. 101 unter Phasentransfer-Bedingungen, in der Hoffnung, daß das sich bildende Dichlorcarbenaddukt unter den Reaktionsbedingungen zu 157 öffnet und dieses einer CO-Eliminierung besser zugänglich wäre.

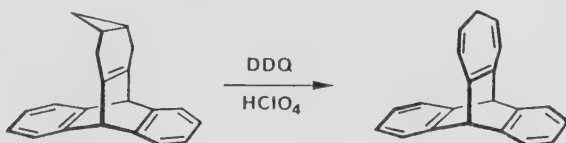


Doch auch diese Versuche scheiterten an mangelnder Reaktivität von 100 und 101 gegenüber Dichlorcarben. In allen Fällen, auch bei drastischen Reaktionsbedingungen ($\sim 80^{\circ}\text{C}$) wurde eingesetztes 100 bzw. 101 zurückgewonnen. Auf weitere Versuche über Syntheseweg I zum Erfolg zu kommen wurde daraufhin verzichtet.

Syntheseweg II

Mehrere literaturbeschriebene Beispiele zur direkten oder indirekten Umwandlung von Norcarenen in Cycloheptatriene führten uns zu Syntheseweg II, z.B. :

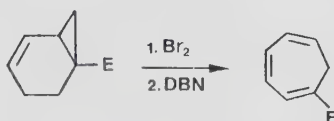
(140)



(144)



(145)



Hierbei ist 102 Edukt. Da mit ungespannten und konjugierten CC-Doppelbindungen die Cyclopropanierung mit $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{CuX}$ schlecht, dagegen die Addition von Dihalogencarbenen glatt abläuft, wurde 102 mit äquimolaren Mengen CHCl_3 bzw. CHBr_3 unter Phasentransfer-Bedingungen umgesetzt. In beiden Fällen isolierten wir in befriedigenden Ausbeuten die kristallinen Monoaddukte 158 a und 158 b.



Beide zeigen nahezu identische 90 MHz- ^1H -NMR-Spektren. Beweisend für die Struktur der Monoaddukte ist das 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Dichlorcarbenadduktes 158 a (s. Abb. 37). (Zum 90 MHz-Spektrum von 158 b siehe Exp. Teil).

Die Unsymmetrie des Moleküls reflektiert sich im ^1H -NMR-Spektrum; jedes der 20 unterschiedlichen Protonen mit Ausnahme von 10(15)-H ergibt ein einzelnes Signal, wobei jedoch in zwei Fällen schwache Signalüberlappung auftritt.

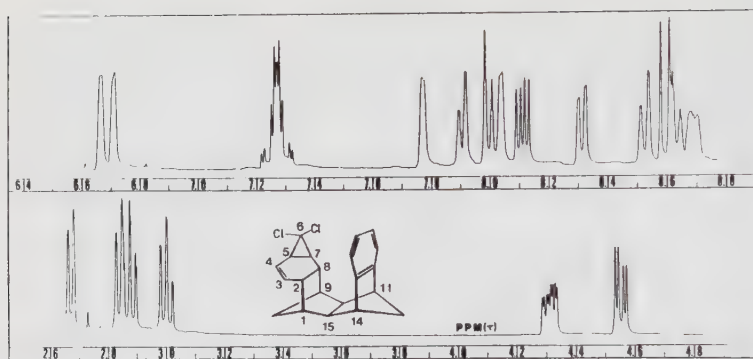


Abb. 37 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 158 a in CDCl_3

$\tau = 2.67$	d,	arom. -H	$\tau = 7.77$	m,	1- od. 9 - H
2.84	d,	arom. -H	7.91	d,	1 -H $J=8.25$ Hz
2.88	dt,	arom. -H	7.99	d,	1 -H $J=8.25$ Hz
3.00	dt,	arom. -H	8.04	m,	9- od. 1 - H
4.31	ddd,	4 -H	8.11	dd,	5 - H
4.55	dd,	3 -H	8.31	d,	8 - H
6.67	m,	11- od. 14 - H	8.53	d,	1 -H $J=9.75$ Hz
6.71	m,	14- od. 11 - H	8.59	d,	7 - H
7.21-	m,	10(15)-H	8.63	d,	1 -H $J=9.75$ Hz
7.33			8.69	m,	2 - H

$$J_{3,4} = 10 \text{ Hz}, \quad J_{4,5} = 5.25 \text{ Hz}, \quad J_{2,3} = 3.75 \text{ Hz}, \quad J_{2,4} = 2.25 \text{ Hz}, \\ J_{5,7} = 10.5 \text{ Hz}, \quad J_{2,8} = 8.25 \text{ Hz}.$$

Die Zuordnung der AB-Dubletts bei $\tau = 7.91, 7.99, 8.53$ und 8.63 zu 16-, 17 -H ist nicht eindeutig. Wahrscheinlich kommt das tiefere AB-Quartett der Methylengruppe am Benzonorbornenteil zu, während das höhere der im Abschirmungsbereich der CC-Doppelbindung liegenden C-1 Methylengruppe zuzuordnen ist.

Die Enthalogenierung geminaler Dihalogencyclopropane kann nach Literaturangaben entweder mit Li/tert.-Butanol oder mit Natrium in flüssigem NH_3 erreicht werden. Wir wählten letzteres und erhielten in 84 % Ausbeute den Kohlenwasserstoff 159.

Aufschlußreich ist die sehr hohe Lage des 6 s -Cyclopropanprotons ($\tau = 10.63$) im ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 38), welche durch das Eintauchen in die π -Wolke des eng benachbarten Aromaten erklärt werden muß. Womit auch die exo-Anordnung des Cyclopropanringes bewiesen ist.

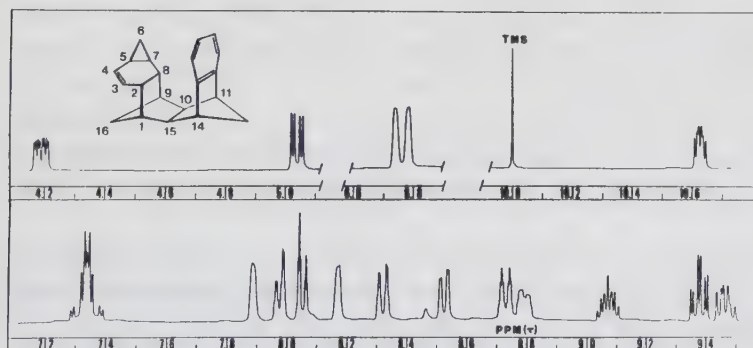
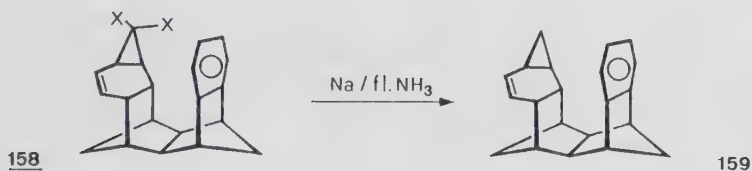


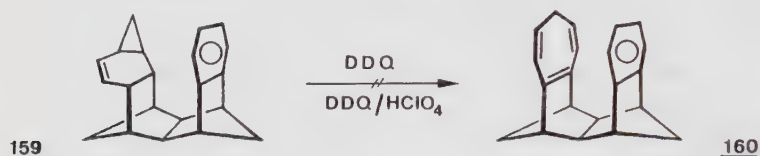
Abb. 38 360 MHz- ^1H -NMR-Teilspektrum von 159 in CDCl_3

$\tau = 2.76-$	m,	1 arom. -H	$\tau = 7.89$	m,	1- od. 9 -H
2.81			7.98	d,	1 - H $J=9$ Hz
2.87-			8.08	d,	1 - H $J=9$ Hz
2.92	m,	1 arom. -H	8.17	m,	9- od. 1 -H
2.98-			8.32	d,	1 - H $J=9$ Hz
3.05	m,	2 arom. -H	8.53	d,	8 - H
4.20	ddd,	4 - H	8.73	d,	1 - H $J=9$ Hz
5.05	dd,	3 - H	8.80	m,	2 - H
6.74	m,	11- od. 14 -H	9.07	m,	5 - H
6.78	m,	14- od. 11 -H	9.38	dt,	7 - H
7.28-			9.47	td,	6a -H
7.40	m,	10(15) -H	10.63	td,	6s -H

$J_{3,4} = 10.5 \text{ Hz}$, $J_{4,5} = 4.5 \text{ Hz}$, $J_{2,3} = 3.75 \text{ Hz}$, $J_{2,4} = 1.5 \text{ Hz}$
 $J_{5,7} = 9 \text{ Hz}$, $J_{6a,6s} = 5.5 \text{ Hz}$, $J_{6a,7} = 9 \text{ Hz}$, $J_{6s,7} = 3 \text{ Hz}$.

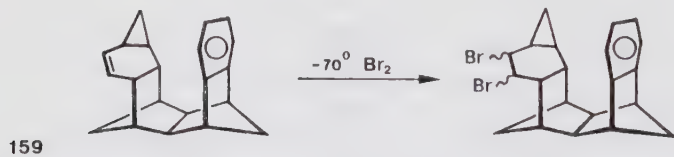
Auch hier ist die Zuordnung der AB-Dubletts bei $\tau = 7.98$, 8.08 , 8.32 und 8.73 nicht eindeutig.

Für die geplante Ringerweiterung der Norcareenstruktur zum Cycloheptatrien 160 lehnten wir uns eng an die oben angegebenen Beispiele an. Umsetzung von 159 mit DDQ in siedendem Xylol oder in Eisessig/Perchlorsäure führten nicht zu 160.



Daraufhin wendeten wir uns der anderen Route über die Bromierung der CC-Doppelbindung mit anschließender zweifacher Dehydrobromierung zu.

Die Bromierung bei -70°C in CH_2Cl_2 verläuft in guten Ausbeuten zu einem Dibromidgemisch, wobei der Cyclopropanring intakt bleibt, was NMR-spektroskopisch zweifelsfrei aus dem oberhalb von TMS liegenden 5_β -Cyclopropanproton zu erkennen war.



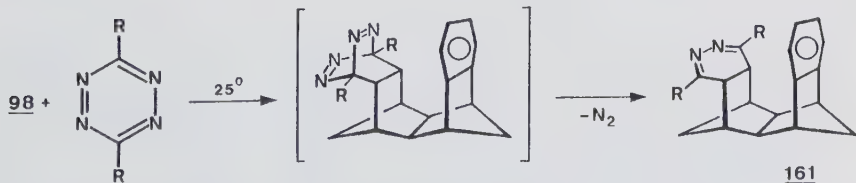
Das Dibromidgemisch wurde mit DBN in siedendem Xylol ohne Erfolg behandelt. Möglicherweise sind für das Scheitern der Reaktion sterische Gründe verantwortlich. Auch andere Varianten der Dehydrohalogenierung ($\text{K-O}-(\text{CH}_3)_3/\text{DMSO}$, NEt_3 , KOH/MeOH) führten nicht zum Cycloheptatrien 160 (s. Reaktionsschema S. 87).

Syntheseweg III

Das zwar in guter Ausbeute aus 102 zugängliche Diels-Alder-Addukt 105 war wegen des teuren NPTD nur in begrenzter Menge verfügbar. Die Umsetzung von 105 mit CH_2N_2 verläuft bei 0°C sehr langsam, da es sich nicht um eine gespannte Norbornendoppelbindung, sondern um eine weit weniger gespannte des Bicyclo[2.2.2]octens handelt, von dem bekannt ist, daß 1,3-dipolare Cycloadditionen nur sehr schlecht oder gar nicht ablaufen. Die Reaktivität der Doppelbindung in 105 dürfte allerdings durch den massiven Elektronenzug der Triazolindionstruktur etwas erhöht werden ⁽¹⁴⁶⁾. Das beim Einengen in der Kälte in mäßiger Ausbeute anfallende kristalline Produkt zersetzt sich sehr leicht beim Umkristallisieren, Chromatographieren und ebenso in Gegenwart von Säurespuren (Chloroformlösung). Das isolierte Produkt konnte deshalb nicht eindeutig charakterisiert werden; aus einem Rohproduktspektrum geht aber mit einiger Sicherheit hervor, daß das Primäraddukt ein Δ^1 -Pyrazolin sein muß. Aus den genannten Gründen schienen weitere Bemühungen über Weg III zum Erfolg zu gelangen wenig aussichtsreich.

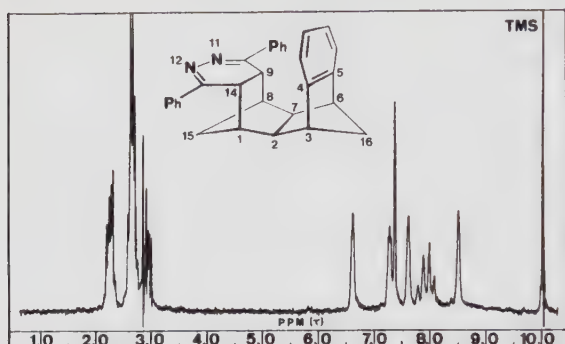
1.11 Heterocyclische Analoge zu 90

Ähnliche Donor-Acceptoreigenschaften wie in 150 sind in Verbindungen wie 163 zu erwarten, wobei durch stärker elektronenziehende Gruppen als $\text{R} = \text{Phenyl}$ wie z.B. $-\text{COOR}$, CN , CF_3 der Effekt noch verstärkt werden sollte. 1,2-Diazine des Typs 163 sind durch Diels-Alder-Reaktion der entsprechenden Tetrazine mit 98 als Dienophil gut zugänglich ⁽¹⁴⁷⁾.



Setzt man 3,6-Diphenyltetrazin mit äquimolaren Mengen 98 bei Raumtemperatur um, so findet sofortige Entfärbung der rotvioioletten Lösung und N_2 -Entwicklung statt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts

(s. Abb. 39) - das im Formelschema gezeigte Primäraddukt konnte nicht isoliert werden - ist in Übereinstimmung mit Struktur 161.



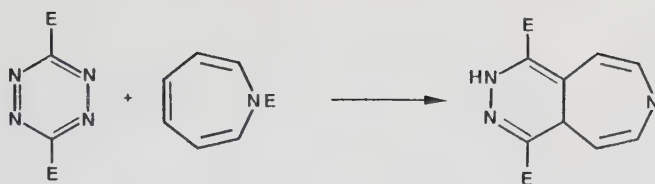
$$J_{16a,16s} = 9 \text{ Hz}$$

Abb. 39 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 161 in CDCl_3

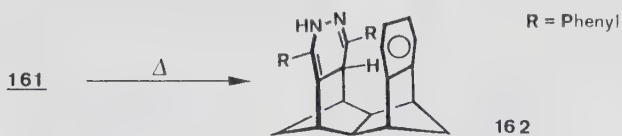
$\tau = 2.13$ - 2.36	m, 4 arom. -H	$\tau = 7.37$	s, 9(14) - H
2.50- 2.75	m, 6 arom. -H	7.60	m, 1(8) - H
2.80- 3.00	m, 4 arom. -H	7.82	d, 16s -H od. 16a -H
6.60	m, 3(6) - H	8.03	d, 16a -H od. 16s -H
7.27	m, 2(7) - H	8.50	m, 15s(15a) -H

Die Zuordnung der Signale basiert auf deren chemischer Verschiebung und Multiplizität sowie Vergleich mit anderen Molekülen mit Dimethanonaphthacen -Struktur. Das Singulett bei $\tau = 7.37$ ordnen wir, obwohl das vergleichbare Signal in 102 ($\tau = 8.18$) bei höherem Feld erscheint, den Protonen 9(14) -H zu, was durch den induktiven Effekt der zwei Stickstoffatome erklärt werden kann. Da 9(14) -H mit 1(8) -H einen Winkel von nahezu 90° bilden und keine weiteren Nachbarprotonen mehr vorhanden sind, wird für sie ein Singulett beobachtet. Eine zweifelsfreie Zuordnung für die Methylengruppen an C-15 und C-16 ist nicht möglich, da keine Entkopplungsexperimente durchgeführt wurden.

Von 1,2-Dihydro-Diazinen war bekannt, daß diese schon unter den Reaktionsbedingungen (ca. 40°C) H-Wanderung zu den entsprechenden NH-Dihydrodiazinen erleiden ⁽¹⁴⁸⁾.



Dagegen tritt in **161** die Wasserstoffwanderung zu **162** erst bei ca. 110 °C ein. Auch hier findet wie in den genannten Beispielen nur ein einfacher H-Shift statt, wie aus dem 360 MHz-¹H-NMR-Spektrum (s. Abb. 40) entnommen werden kann.



Die Zuordnung der Gerüstprotonen beruht auf chemischer Verschiebung und Multiplizität der Signale und auf dem Vergleich mit anderen unsymmetrischen Verbindungen ähnlichen Typs wie z.B. **158**. Auch im Teilspektrum des annelierten Benzolringes reflektiert sich die Unsymmetrie des Moleküls. Das NH-Proton liegt laut NMR-Integration unter dem Aromatensignal bei $\tau = 2.58 - 2.65$.



Abb. 40 360 MHz-¹H-NMR-Spektrum von **162** in CDCl₃

$\tau = 2.50-$	m,	5 arom. -H	$\tau = 7.02$	m,	2(7) -H und 8 -H
2.55			7.22	m,	1 - H
2.58-	m,	5 arom. -H	7.79	d,	16s- od. 16a -H
2.65		und 1 NH			J = 8.3 Hz
2.68	d,	1 arom. -H	7.88	d,	16a- od. 16s -H
		J = 7 Hz			J = 8.3 Hz
2.76	d,	1 arom. -H	8.20	m,	14 - H
		J = 7 Hz	8.40	d,	15a -H J = 9 Hz
2.98-	m,	2 arom. -H	9.02	d,	15s -H J = 9 Hz
3.08					
6.50	m,	3- od. 6-H			
6.53	m,	6- od. 3-H			

Eine Oxidation von **162** mit den für diese Zwecke verwendeten milden Oxidationsmitteln MnO_2 act. ⁽¹⁴⁸⁾, FeCl_3 usw. zu **163** war bisher erfolglos.



Dehydrierungsversuche mit dem für 1,2-Dihydrodiazine ebenfalls verwendeten Chloranil ^(148b) stehen noch aus, doch sind die Chancen das deutlich abgeschirmte 14 -H -Atom zu eliminieren auch damit sehr gering. Möglicherweise ist eine Aromatisierung unter drastischeren Bedingungen mit nitrosen Gasen durchführbar ⁽¹⁴⁹⁾, wobei aber mit unerwünschten Nebenreaktionen gerechnet werden muß.

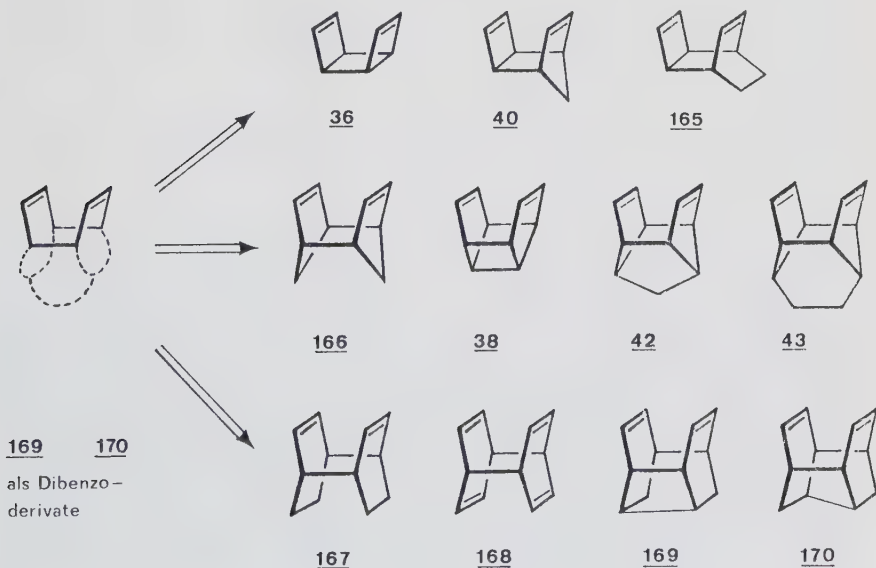
2. Das Tetracyclo[6.3.0.0³,7.0⁴,11]undeca-dien-System **42**

2.1 Einleitung

Am Beispiel des 1,4-Cyclohexadiens **5** konnte gezeigt werden, daß durch sukzessive Verlängerung der Alkylbrücke in 3,6-Position eine Umkehrung der "natürlichen" Orbitalsequenz eintritt ⁽¹⁵⁰⁾. Dem 1,4-Cyclohexadien strukturell ⁽¹⁵¹⁾ sehr ähnlich ist das cis, cis-1,5-Cyclooctadien (COD) **164**. Es liegt überwiegend in einer Twist-Wannenkonformation vor, so daß sich die Doppelbindungen nicht in idealer Weise gegenüber liegen ⁽¹⁵²⁾.

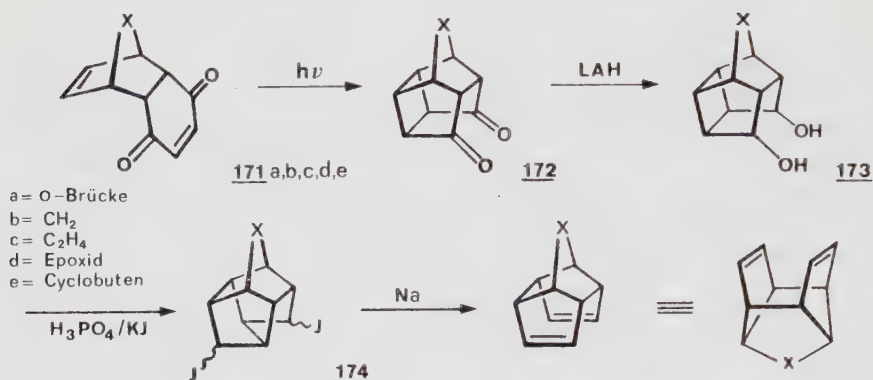


Verbrückung in den Positionen 3,4,7,8 fixiert die syn,cis,cis-Konformation. Dies führt zu einer Palette teils bekannter, teils noch unbekannter Moleküle, deren Geometrie in hervorragender Weise dazu geeignet ist, intramolekulare, elektronische Wechselwirkungen ("through space", "through bond") und die daraus folgenden chemischen Konsequenzen zu studieren.



Zu Beginn unserer Untersuchungen lagen nur über COD 164 ⁽¹⁵³⁾ selbst, sowie über 36 ⁽³⁶⁾, 38 ⁽³⁸⁾, 40 ⁽⁴⁰⁾ sowie über 166 ⁽¹⁵⁴⁾ Ergebnisse zur transanularen π, π -Wechselwirkung vor. Hinsichtlich gezielter Veränderungen der Geometrie und damit der elektronischen Zustände sowie zur Komplettierung einer aussagekräftigen Reihe syn-fixierter 1,5-COD-Systeme, erschien es sinnvoll, sich um die Synthese und PE-Spektroskopie von 42 und 43 sowie ihrer Homodiene und Benzoanalogen zu bemühen.

Als prinzipieller Zugang zu 42 und 43 dient folgende Synthesesequenz, wie sie zuerst von UNDERWOOD zur "Homopentaprisman" -Synthese (Erratum ⁽¹⁵⁷⁾) und von PETTIT für die "Hypostrophene" -Synthese gewählt wurde ^{(155), (156)}.



Durch Einsatz von Dienen unterschiedlicher Ringgröße $X = -CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-(CH_2)_3-$ usw. sollten die homologen "Hypostrophene" mit den gewünschten, differenzierten Geometrien verfügbar werden. Für 42 erschien zunächst die von Underwood publizierte "Homopentaprisman" -Synthese (Erratum ⁽¹⁵⁷⁾) brauchbar, in welcher 42 als Nebenprodukt auftritt. In einer weiteren Publikation derselben Autoren zur "Trishomocuban" -Synthese wird ebenfalls ohne Angabe von NMR-Daten, die Struktur des "Homohypostrophens" sehr wahrscheinlich gemacht. Bei der Nacharbeitung der Underwood'schen Synthese zeigte sich, daß insbesondere die Enthalogenisierungs-Reaktion mit Zn/EtOH nicht problemlos ist und trotz langer Reaktionszeiten sehr schlechte Gesamtausbeuten an Kohlenwasserstoff-Gemisch lieferte. Die von uns erreichten Ausbeuten an 42 waren $< 10\%$, so daß wir als Reduktionsmittel andere Metalle und andere Lösungsmittel testeten. Die besten Ausbeuten an 42 (50 - 60 %) wurden erreicht mit Li/tert.-Butanol (vgl. Enthalogenisierung von Isodrin) bzw. mit Na-Suspension in THF als Lösungsmittel. Eine saubere Abtrennung des Diens 42 von begleitenden gesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere Trishomocuban, erreichten wir durch die schon bei der Isolierung von 44 erfolgreiche Komplexbildung an einer mit 20 % $AgNO_3$ imprägnierten Al_2O_3/n -Säule und anschließende Freisetzung des Diens durch Zerstörung des $AgNO_3$ -Komplexes mit konz. NH_3 -Lösung.

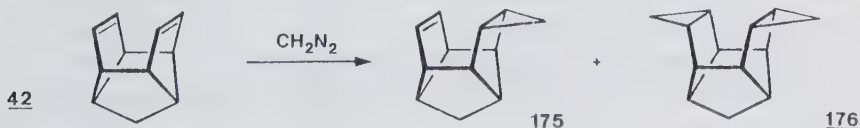
Kurz nach Abschluß unserer Optimierungsversuche zur Darstellung von 42 erschienen drei aufeinander folgende Publikationen ⁽¹⁵⁸⁾ zur Synthese von 42, die sich ebenfalls sehr eng an das unten erwähnte Konzept halten. Die von uns bevorzugten Reduktionsmittel waren auch von zwei der drei Autoren gewählt worden.

Unser primäres Ziel war jedoch nicht die $(2\pi + 2\pi)$ - sondern die $(2\pi + 2\sigma)$ -Cycloaddition, woraus sich ergibt, daß die für uns relevanten Moleküle die carbo- und heterocyclischen Homodiene 175, 192 und 202 sind. Zur Synthese dieser Homodiene bieten sich eine Reihe literaturbekannter Methoden an, deren Anwendbarkeit jedoch durch die Anwesenheit einer räumlich nah fixierten CC-Doppelbindung und deren dadurch gesteigerten Tendenz zur Transannularreaktion mit elektrophilen Zentren stark eingeschränkt wird.

Zur Darstellung des carbocyclischen Homodiens bzw. Bishomodiens von 42 bedienten wir uns wie bei 44 zuerst der Methode $\text{CuX}/\text{CH}_2\text{N}_2$. Wie wir später noch sehen werden, verläuft die Addition von Dihalogenecarben an 42 nicht wie beim Hypostrophen selbst ⁽¹⁶²⁾, sondern eher wie in 44 ⁽⁶⁹⁾.

2.2 Darstellung des Homo- und Bishomodiens von 42

Die Umsetzung von 42 mit äquimolaren Mengen CH_2N_2 und katalytischen Mengen CuBr in CH_2Cl_2 oder Ether bei verschiedenen Temperaturbereichen, -70° , -20° , 0° und 25°C führt immer zu einem Gemisch von 175 und 176. Wie bei der Cyclopropanierung von 44 läßt sich auch in diesem Fall die Zweitpropanierung durch Variation der Reaktionsbedingungen nicht völlig unterdrücken. Mono- und Bisaddukt können durch Chromatographie an einer mit AgNO_3 imprägnierten Al_2O_3 N-Säule stark angereichert werden, saubere Trennung gelingt jedoch nur mittels Gaschromatographie.



Das wachsartig anfallende Homodien 175 ist ähnlich wie das Dien sehr sauerstoffempfindlich und polymerisiert beim Stehen an der

Luft innerhalb weniger Tage vollständig, während 176 relativ stabil ist.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 175 ist gekennzeichnet durch das typische Multiplizitätsmuster des annelierten Cyclopropanringes sowie durch das Olefinsignal, während sich im Bereich der Brückenkopfprotonen einige Signale überlappen.

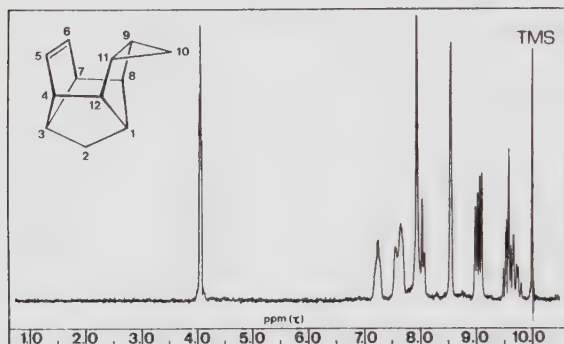


Abb. 41 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 175 in CCl_4

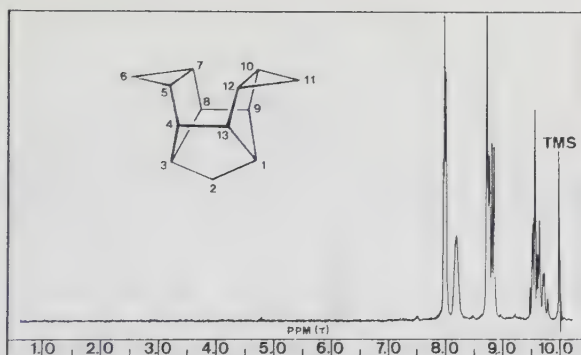
$\tau = 4.07$	pst, 5(6) -H	$\tau = 8.55$	s, 2(1') -H
7.23	m, 3 - H	9.05	dd, 9(11) -H
7.62	m, 4(7) -H	9.48-	
7.95-		9.80	m, 10s(10a) -H
8.05	mc, 1(8,12) -H		

$J_{10a,10s} = 5.5 \text{ Hz}$ (aus 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum s. Abb. 43)

$J_{9,10a} = J_{10a,11} = 7.5 \text{ Hz}$, $J_{9,10s} = J_{10a,11} = 3.5 \text{ Hz}$.

Die Unterscheidung bei der Zuordnung der 1 -H und 3 -H -Signale in 175 wird durch Vergleich mit 176 möglich. Dort sind die beiden isochron und liegen für Brückenkopfprotonen bei relativ hohem Feld ($\tau = 8.20$). Im Norbornan selbst liegen diese bei $\tau = 7.80 \text{ ppm}$. Die Protonen 1 -H und 3 -H sind in 176 dem diamagnetischen Anisotropiebereich der Cyclopropanringe ausgesetzt $\neq$. Andererseits erscheinen die relevanten Brückenkopfprotonen in 42 selbst bei $\tau = 6.9 \text{ ppm}$.

$\neq$ s. nächste Seite.



$$J_{3a,3s} = 5.5 \text{ Hz}$$

$$J_{2,3a} = 7.5 \text{ Hz}$$

$$J_{2,3s} = 3.5 \text{ Hz}$$

Abb. 42 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 176 in CCl_4

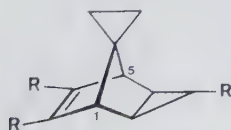
$\tau = 8.00$	m,	4(8,9,13) -H	$\tau = 8.80$	dd,	5(7,10,12) -H
8.20	m,	1(3) -H	9.48-		
8.73	s,	2(2')-H	9.80	m,	6s(6a,11s,11a)-H

Die Zuordnung für H- 3 bei tieferem Feld ($\tau = 7.23$) und H- 1 bei höherem Feld ($\tau = 7.95$) kann deshalb als gesichert angesehen werden.

Das 360 MHz -Teilspektrum (s. Abb. 43) des Brückenkopfbereichs von 175 bringt endgültige Klärung bei der Zuordnung der verschiedenen Brückenkopfprotonen und ist hier modellhaft für alle Homodiene von 42 und 43 sowie für alle Moleküle dieses Systems mit nur einer CC-Doppelbindung diskutiert. In allen Fällen beobachtet man ein AB-Spektrum ($J_{AB} = 9 \text{ Hz}$) der Protonen 4(7,8,12) bei den Homodienen, den Dihydroverbindungen und Diels-Alder-Addukten (s. Tabelle VII)

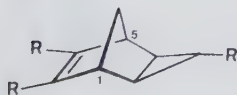
* Fußnote von S. 102

Von vergleichbarer Größe ist der Anisotropieeffekt des Cyclopropanringes in i und ii.

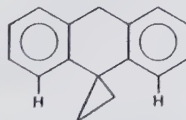


i (22e) (159)

$$\tau(1,5) = 7.17$$

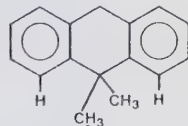


$$\tau_{1,5} = 6.61$$



ii
(160)

$$\tau = 3.09$$



$$\tau = 2.58$$

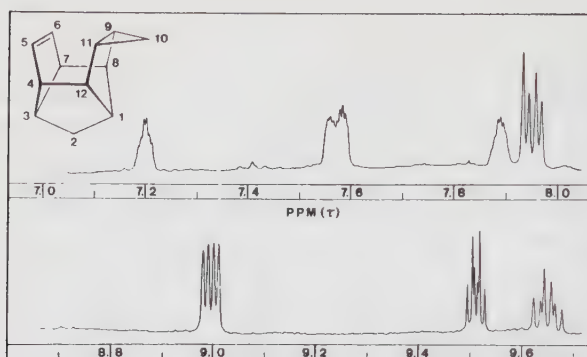


Abb. 43 360 MHz- ^1H -NMR-Teilspektrum von **175** in CDCl_3

$$J_{10a,10s} = 5.5 \text{ Hz}$$

$$J_{9,10s} = J_{10s,11} = 3.5 \text{ Hz}$$

$$J_{9,10a} = J_{10a,11} = 7.5 \text{ Hz}$$

$$J_{3,4} = J_{1,12} = 4 \text{ Hz}$$

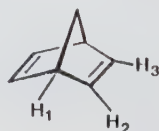
$$J_{4,12} = J_{7,8} = 9 \text{ Hz}$$

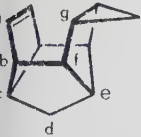
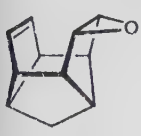
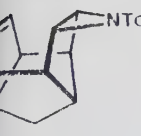
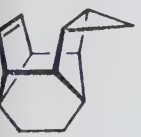
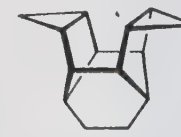
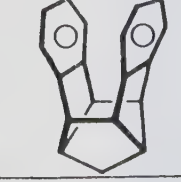
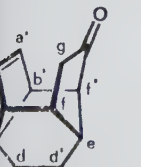
Das Olefinsignal und das 2 -H Signal ist nicht abgebildet.

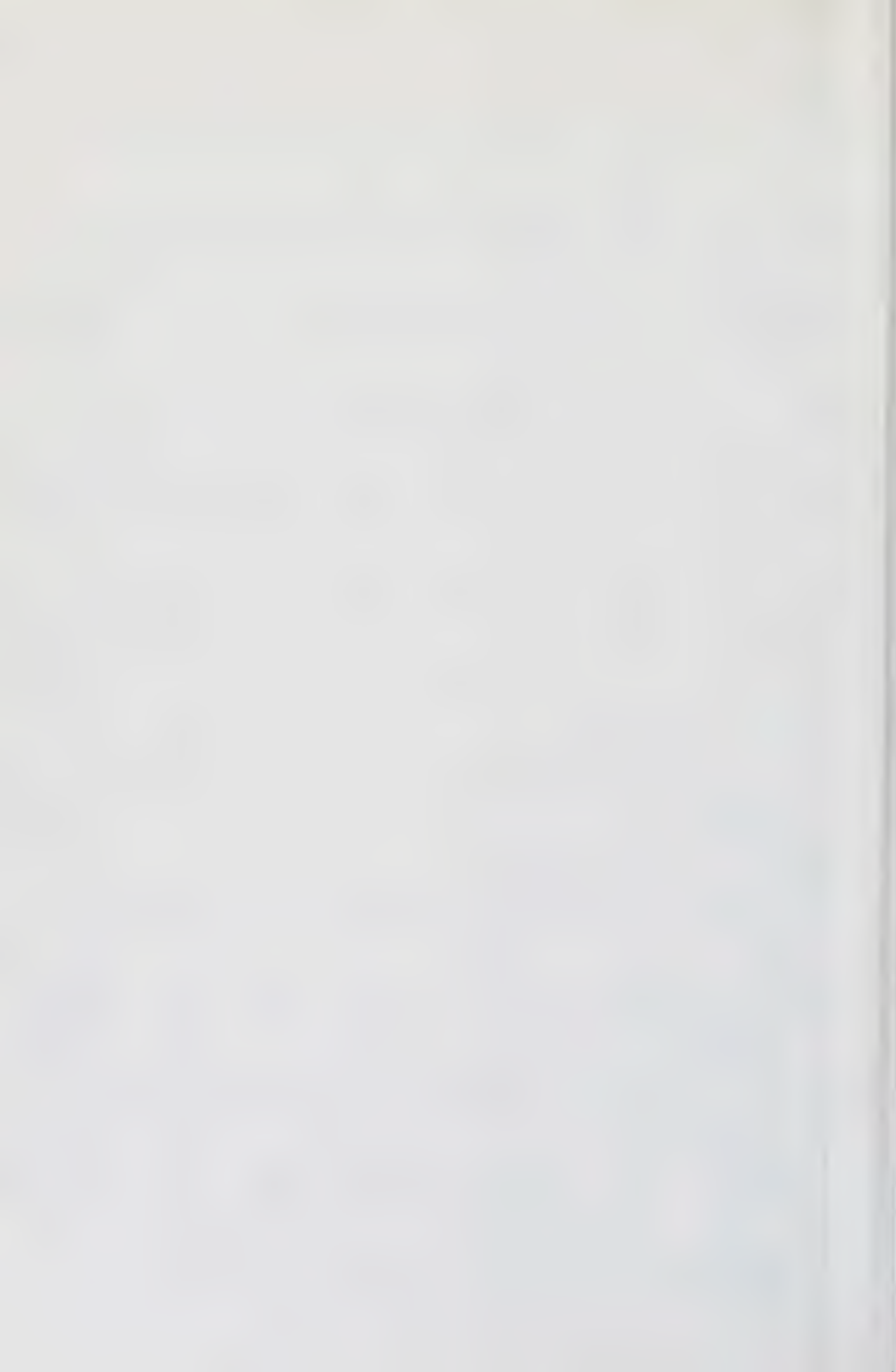
Der bei tieferem Feld liegende, mehrfach gekoppelte AB-Teil ist den allylischen Brückenkopfprotonen 4(7) -H zuzuordnen, während die bei höherem Feld liegenden Brückenkopfprotonen 8(12) -H nur noch mit dem Brückenkopf 1 -H durch eine Kopplung von ca. 4 Hz zu einem doppelten Dublett aufspalten, wodurch zusätzlich zur chemischen Verschiebung die Zuordnung gestützt wird. Der Winkel, den die Protonen 8(12) -H mit 9(11) -H des Dreiringes bilden, beträgt nach Modellbetrachtungen ungefähr 80° , was nach Karplus etwa eine Kopplung von $\leq 1 \text{ Hz}$ ergibt.

Das breite AB-Dublett der 4(7)-Protonen kommt zustande durch Kopplung mit dem Brückenkopf 3 -H ($J_{1,12} = 4 \text{ Hz}$) und durch eine etwas kleinere Kopplung zu den Olefinprotonen 5(6) -H von etwa 3 Hz. Diese Kopplungskonstante ist aus der dafür gut geeigneten Vergleichsverbindung "Ethanolhypostrophenketon" **224** (s. Kap. 3.6) entnommen. Eine weitere, schwache Verbreiterung des Brückenkopfsignals verursacht die Allylkopplung ^4J von ca. 0.5 - 1.0 Hz $\neq$.

$\neq$ Die entsprechenden Kopplungskonstanten im Norbornen betragen : (161) $J_{1,2} = 2.89 \text{ Hz}$, Allylkopplung $^4J = 0.77 \text{ Hz}$.



	(τ)	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	H _f	H _g		(τ)	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	H _f	H _g
		4.07	7.62	7.23	8.55	7.88	7.95	9.02			8.80	8.00	8.20	8.73	-	-	-
		4.07	bei 7.40- 8.00	7.07	8.43	bei 7.40- 8.00	bei 7.40- 8.00	6.78			6.57	7.35	7.73	8.57	-	-	-
		4.03	7.57	7.13	8.50	7.62	7.85	6.93			6.57	7.68	7.75	8.70	-	-	-
		3.78	7.65	8.02	m 8.35	8.62	8.15	bei 9.06			8.63	8.08	8.87	8.50	-	-	-
		4.52	7.42	6.83	8.23	6.65	7.04	arom. -H bei 3.00			-	6.81	6.53	8.05	arom. - H	3.25	
		3.77 3.83	7.42 7.57	7.81	8.10- 8.22	7.96	7.66 7.73	7.88 8.04			3.91	7.78	7.53	8.10	-	-	-



Die diskutierte Zuordnung gilt auch für die Diels-Alder-Addukte von Phencyclon und 93 an 42 (s. Kap. 2.5 und 2.6).

2.2.1 Versuch einer Alternativsynthese von 175

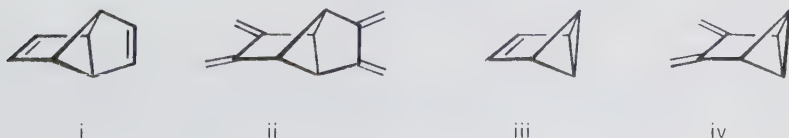
Die Suche nach einer Alternativsynthese zu 175 mit größerem Anteil des gewünschten Homodiens, sowie die Frage nach der Stabilität der Dihalogencarbenaddukte im Vergleich mit dem Dichlorcarbenaddukt an 44 ⁽⁶⁹⁾ hinsichtlich transanularer Reaktion des intermediär auftretenden Allylkations veranlaßten weitere Aktivitäten. Die von PAQUETTE ⁽¹⁶²⁾ publizierten Dibromcarbenaddukte an Hypostrophen machen die Abhängigkeit der Reaktivität von der Molekülgeometrie besonders deutlich.



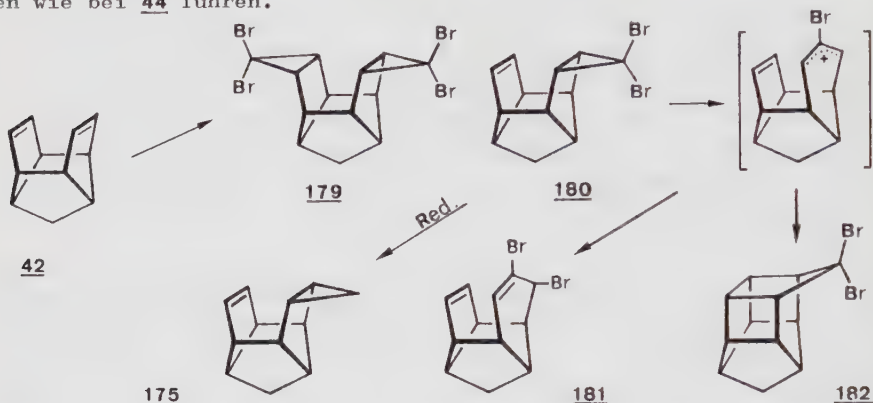
Die Leichtigkeit der nach der Orbitalsymmetrie erlaubten disrotatorischen Dreiringöffnung ⁽¹⁶³⁾ unter Abspaltung und 1,2-Wanderung eines Halogenidions ist offensichtlich nicht nur von dem an die CC-Doppelbindung addierten Carben CX_2 ^{#1}, sondern auch von anderen Faktoren wie z.B. Ringspannung, Transanularspannung, Energie des Übergangszustandes und intramolekularen, stabilisierenden oder destabilisierenden Orbitalwechselwirkungen abhängig ^{#2}.

^{#1} Dibrom- und Dichlorcarbenaddukte an Norbornen und Norbornadien öffnen unter den Reaktionsbedingungen (54).. Difluorcarben bildet stabile Cyclopropane, die erst bei höheren Temperaturen CC-Spaltung erleiden (55). (s. Kap. 1.4).

^{#2} Zur unterschiedlichen Dien- bzw. Dienophil-Reaktivität in Diels-Alder-Reaktionen, verursacht durch intramolekulare stabilisierende bzw. destabilisierende MO-WW zwischen π - und Cyclobutan-Walshorbitalen in i, ii, iii und iv (164).



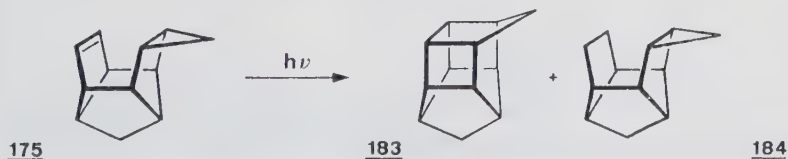
Es war also die Frage zu klären, ob sich 42 bei der Homologisierung mit Dihalogencarben trotz veränderter elektronischer und sterischer Verhältnisse wie 38 verhält und so über eine anschließende Enthalogenerung ein Alternativzugang zu 175 erschlossen werden kann oder ob die besagten Veränderungen zu einem Reaktionsverhalten wie bei 44 führen.



Wir setzten deshalb 42 unter Phasentransfer-Bedingungen (Triethylbenzylammoniumbromid, 50 %ige KOH, CH_2Cl_2) mit einer äquivalenten Menge Bromoform um. Das ^1H -NMR-Spektrum des nach 2 Tagen intensiven Rührens aufgearbeiteten Ansatzes zeigte jedoch eindeutig, daß sich das primär gebildete Cyclopropanierungsprodukt 180 unter den Reaktionsbedingungen geöffnet hatte. Im 60 MHz-Spektrum des Rohproduktes war im Olefinbereich ein komplexes Multipllett sowie im Allylbereich ein breites Dublett zu beobachten, deren Signalintensitäten sich wie 3 : 1 verhielten. Dies war ein starker Hinweis auf die Struktur 181. Die relativen Intensitäten des Alkyl- zum Olefinbereich waren nicht in Übereinstimmung mit einer einheitlichen Verbindung wie 181. Der hohe Anteil an Alkylprotonen im Produktgemisch war entweder auf geöffnetes Bisaddukt 179 oder Cyclisierungsprodukt 182 zurückzuführen. Das Scheitern dieser Alternativsynthese ließ uns von einer weiteren Charakterisierung der angefallenen Produkte Abstand nehmen.

2.3 Photolyse von 175

Der berechnete Abstand zwischen den CC-Doppelbindungen in 42 beträgt 277 pm ⁽¹⁶⁵⁾. Die Einführung eines Dreiringes sollte den Abstand aufgrund der Van der Waals-Wechselwirkung der Protonen aufweiten. Aus den Röntgenstrukturdaten von Isodrin 47 und Endrin 58 ⁽⁶⁶⁾ weiß man, daß dort eine Aufweitung des vergleichbaren Abstandes von 286 pm auf 292 pm eintritt. Unter der Annahme, daß dieser Effekt bei 175 etwa von der selben Größe ist, wäre der Abstand in 175 zwischen der CC-Doppelbindung und dem Dreiring ca. 283 pm. Dieser Abstand wäre, falls die Kraftfeldrechnung zuverlässig ist, kleiner als im Homodien 48 mit ca. 290 pm (s. Kap. 1.6.1). Doch der Interplanarwinkel ist in 42 etwa 35 ° und man kann für die Aufweitung des Interplanarwinkels in 175 etwa 40 ° annehmen [†], was sich allerdings, verglichen mit 48, wieder ungünstiger auf die Photoreaktion auswirken kann. Aus der PE-Analyse von 175 ergibt sich ein Wechselwirkungsparameter $\beta = 0.3 \text{ eV}$ (vgl. Kap. 3.9) der mit dem von 21 identisch ist. Deshalb war zu erwarten, daß - wie bei 48 - die angestrebte $(2\pi + 2\sigma)$ -Cycloaddition zu 183 von Photohydrierungsreaktion und Polymerisation begleitet sein würde.



Es erschien sinnvoll, die bereits bewährten Belichtungsbedingungen, nämlich sehr gut gereinigtes, benzol- und wasserfreies CH_3CN , -30 °C und einen 150 W Hg-Hochdruckbrenner mit Quarzfilter zu verwenden. Die Reaktion wurde durch GC-Kontrolle verfolgt und dauerte trotz öfterer Reinigung des Quarzfilterstutzens von Polymeren und Abfiltrieren von Polymeren über eine kurze Kieselgelsäule ca. 115 h bis zum vollständigen Umsatz von 175.

[†]Alle diese Werte sind Schätzungen und basieren auf den Röntgenstrukturdaten von 47, 58, 90 und 110 und auf Messungen an Molekülmodellen.

Die unerwartet starke Polymerbildung spiegelt sich zwangsläufig in den sehr geringen Monomer-Ausbeuten von ca. 10 % wider, wobei laut GC ca. 6 % auf $(2\pi + 2\sigma)$ -Cycloadditionsprodukt und etwa 4 % auf Photohydrierungsprodukt entfallen (s. Kap. 2.3.1). Daß es sich bei dem Produkt mit kürzerer Retentionszeit um das erwartungsgemäß flüchtigere Photocyclisierungsprodukt und bei dem mit längerer Retentionszeit als 175 um ein Hydrierungsprodukt handelt, wird durch Massen- und 360 MHz-Spektrum bzw. durch Diimid-Hydrierung von 175 und Spektrenvergleich bewiesen. Im 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 44) von 183 sind nahezu alle Protonensorten separiert. Durch selektive Entkopplungsexperimente gelingt auch eine Zuordnung, die darauf beruht, daß das Signal bei $\tau = 7.06$ den Vierringprotonen 2(3) -H zukommt. Die Zuordnung für 7(syn) -H und 7(anti) -H ergibt sich aus den Winkeln mit 6(8) -H, die nach Modellbetrachtungen ca. 80° bzw. 40° betragen.

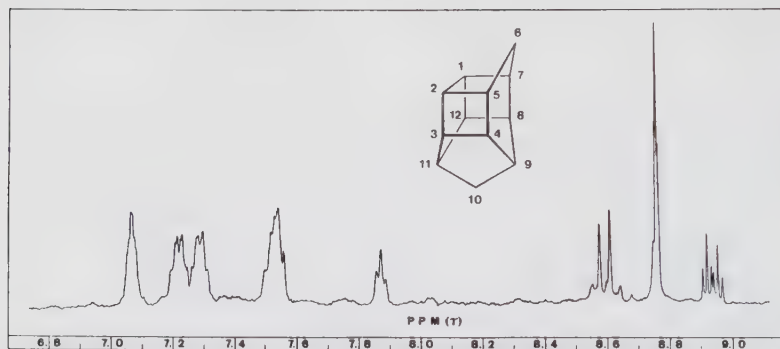
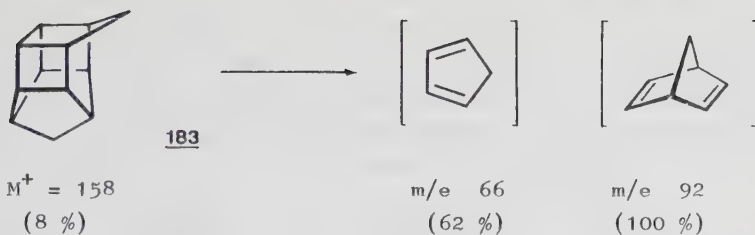


Abb. 44 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 183 in CDCl_3

$\tau = 7.06$	m,	1(2) -H	$\tau = 7.87$	m,	9 - H
7.22	m,	3(12) -H	8.59	d,	6s -H
7.29	m,	5(7) -H	8.76	m,	10(10') -H
7.53	m,	4(8) -H	8.93	td,	6a -H
7.53	m,	11 - H			

Erwähnenswert ist der dominante, massenspektroskopische Zerfall des Molekülkions m/e 158 in die Fragmente m/e 92 (Norbornadien) zugleich Basepeak und m/e 66 (Cyclopentadien).



Für das zweite isolierte Produkt, dessen NMR-Spektrum die Abwesenheit olefinischer Protonen, aber die Existenz eines Cyclopropanringes beweist, war die Struktur eines Photohydrierungsproduktes naheliegend, wie wir es schon bei der Photolyse des Homodiens **48** beobachtet hatten. Dies konnte auf unabhängigem Wege über die Hydrierung von **175** mit N_2H_2 bestätigt werden.

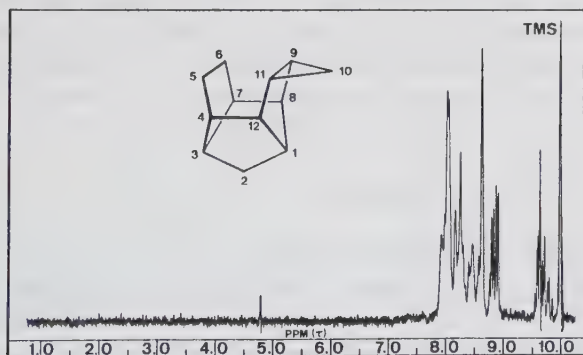


Abb. 45 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **184** in CCl_4

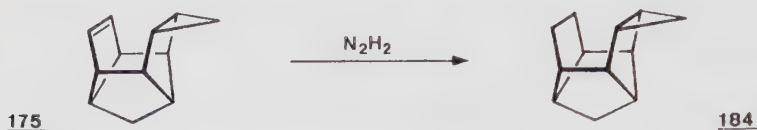
$\tau = 7.87-$	mc,	5 - H	$\tau = 8.62$	m,	2 - H
8.13			8.87	dd,	9(11) -H
8.15-	mc,	4 - H	9.53-	mc,	10ex -H und
8.37			9.87		10en -H
8.47	m,	1 - H			

$$J_{9,10ex} = J_{11,10ex} = 7.5 \text{ Hz}$$

$$J_{9,10en} = J_{11,10en} = 3.5 \text{ Hz.}$$

2.3.1 Hydrierung von 175

Zum Zwecke der Strukturbestätigung für das bei der Photolyse des Homodiens 175 entstandene "Photohydrierungsprodukt" 184 und zur Verwendung als Vergleichssubstanz bei der PE-Spektroskopie (s.Kap. 3.9) war es erforderlich, auf eindeutigem Wege 184 herzustellen.



Da bekanntlich gespannte Bindungen, insbesondere Cyclopropanbindungen aber auch Cyclobutanbindungen wenn sie in Form des 2.2.0-Systems in polycyclischen Kohlenwasserstoffen wie z.B. Cuban (166), Basketan (167), oder Hypostrophen (168) vorliegen, durch Edelmetallkatalysatoren wie Pd und Pt hydrierend gespalten werden, führten wir die Hydrierung mit Diimin aus. Die Durchführung erfolgte in Anlehnung an den vergleichbaren Fall 48. Ein Vergleich (NMR- und IR-Spektren) des Produktes mit dem "Photohydrierungsprodukt" erwies dessen Identität.

2.3.2 Hydrierung von 42 mit "Diimin"

Für die PE-Analyse des Homohypostrophen-Systems ist die Kenntnis der Basisorbitale erforderlich. Diese lassen sich auf einfache Weise aus den Dihydro- bzw. Tetrahydroderivaten von 42 ermitteln. Beide Verbindungen sind Nebenprodukte bei der Wolf-Kishner-Reduktion des Diketons 172 b (169), werden hier aber gezielt aus 42 hergestellt.



Die Diimin-Hydrierung läßt sich insbesondere dann gut steuern, wenn man von Azodikarbonsäure-dikaliumsalz als Diimin-Vorläufer ausgeht, da dieses als Feststoff gut eingewogen werden kann. Dagegen sind andere Methoden zur Herstellung von Diimin weniger gut geeignet, da sie meistens von Hydrazin ausgehen, welches weniger gut dosierbar ist (170).

Zwecks Arbeits- und Zeiteinsparung bei der Trennung von 186 und 187 durch präp. Gaschromatographie erschien es sinnvoll, ein (1 : 1) - Gemisch dieser beiden herzustellen. Dies erreicht man durch ein stöchiometrisches Verhältnis von 3 : 2 bezüglich Diimin zu Dien und gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, daß die Diiminierung aus dem Azodicarbonsäure-dikaliumsalz mit Essigsäure und die Wasserstoffübertragung von Diimin auf das Dien quantitativ ist.

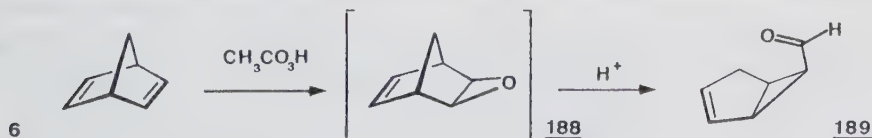


Ein Versuch mit den besagten stöchiometrischen Mengen bestätigte unsere Erwartungen. Das Produktgemisch bestand laut GC- und NMR-Analyse aus jeweils ca. 50 % Dihydro- bzw. Tetrahydroverbindung. Die beiden Produkte wurden gaschromatographisch getrennt und mittels NMR-Spektren, Schmelzpunkten sowie CH-Analysen charakterisiert.

2.4 Reaktion von 42 mit Persäure und Sulfonylazid.

2.4.1 Darstellung der Epoxide von 42

Die Instabilität des Norbornadienepoxids 188, seine rasche, sehr wahrscheinlich sauer katalysierte Umlagerung in den Aldehyd 189 ⁽¹⁷¹⁾



ist auch beim Epoxid des Dewarbenzols zu beobachten ⁽¹⁷²⁾. Dagegen sind die entsprechenden endo-Epoxide stabiler und isolierbar ⁽¹⁷³⁾. Diese große "Transanular-Reaktivität" der exo-Epoxide beim Durchlaufen Carbeniumion-ähnlicher Zwischenstufen ist eindeutig auf deren Wechselwirkung mit der räumlich sehr nah fixierten (ca. 250 pm) CC-Doppelbindung zurückzuführen.

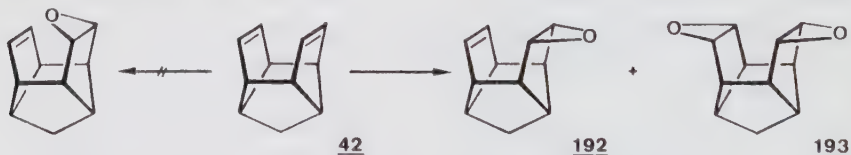
Mit dieser Tatsache waren wir auch, wie schon erwähnt, bei den vergeblichen Syntheseversuchen zum Monoepoxid 137 konfrontiert. Dagegen ist Endrin 58 aus Isodrin 47 problemlos zugänglich ^(50a). Die

möglichen Gründe dafür wurden in Kap. 1.3.0 schon diskutiert. Etwas überraschend ist die relative Stabilität des Hypostropheneperoxids 190 ⁽¹⁷⁴⁾, welches erst durch Einwirken von 10 %iger HClO_4 zum dimeren Cyclopentadien-diol 191 umlagert.



Dieses Verhalten kann, wie im Fall der entsprechenden Dibromcarben-addukte 177/178, auf intramolekulare, stabilisierende (e,e)-Wechselwirkungen der Bicyclo[2.2.0]hexanteilstruktur mit den Dreiringorbitalen und schlechterer transanularer Orbitalüberlappung erklärt werden. Interessant war nun das Reaktionsverhalten von 42 gegenüber elektrophilen Reagenzien wie z.B. Persäuren oder Sulfonylaziden. Es war klar, daß durch den Ersatz der Bicyclo[2.2.0]hexanteilstruktur in 38 gegen die Norbornanstruktur die unten postulierten Wechselwirkungen in 42 nicht mehr wirksam sind und daß gleichzeitig der Abstand zwischen CC-Doppelbindung und Epoxid-C-Atomen (ca. $2.83 \text{ \AA}$) verringert wird. Somit war wie im Falle von 6 und 44 mit stark verminderter Stabilität des Oxa-homodiens 192 zu rechnen.

Ein endo-Angriff der Persäure und anderer elektrophiler Reagenzien wie im Falle von Norbornadien und Dewarbenzol ist hier aus sterischen Gründen ausgeschlossen.



Wir brachten 42 mit einem geringen Überschuß an m-CPBA bei 0°C unter N_2 zur Reaktion. Konventionelle Aufarbeitung nach 24 h und Chromatographie an Kieselgel mit Laufmitteln unterschiedlicher Polarität lieferte zuerst mit n-Pentan geringe Mengen nicht umgesetztes 42, dann unter Zusatz von 10 % Ether bzw. mit reinem CHCl_3 zwei kristalline Produkte (Verhältnis 2 : 1), deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. Abb. 46 und 47) scharfe Singulets im Erwartungsbereich von Oxiranprotonen zeigen.

Das NMR-Spektrum des Hauptproduktes ist durch die Signale für Olefin-, Epoxid- und Methylenprotonen im Verhältnis 1 : 1 : 1 sowie durch das für diesen Strukturtyp bereits bekannte, kompliziertere Absorptionsmuster der sich überlagernden Brückenkopfprotonen beweisend für 192.

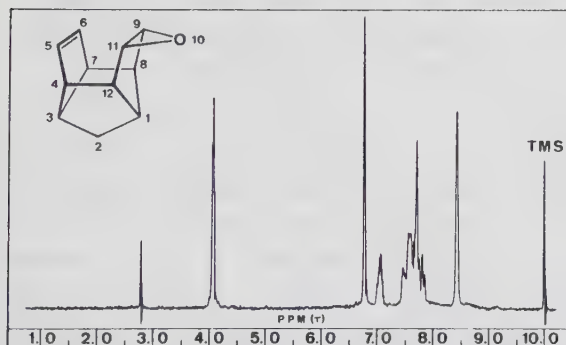


Abb. 46 90 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 192 in CDCl₄

$\tau = 4.07$	pst, 5(6) -H	$\tau = 7.40-$	
6.78	s, 9(11)-H	8.00	m, 4(7,8,12) und 1 -H
7.07	m, 3 - H	8.43	s, 2(2') -H

$$J_{1,12} = J_{3,4} = 3.5 \text{ Hz}, \quad J_{4,12} = J_{7,8} = 9 \text{ Hz}.$$

Die Kopplungskonstanten der Brückenkopfprotonen sind von derselben Größenordnung wie bei 175 (s. Tab. VI).

Das in 20 %iger Ausbeute isolierte, polare Nebenprodukt ist laut ¹H-NMR-Spektrum als Diepoxid 193 ausgewiesen.

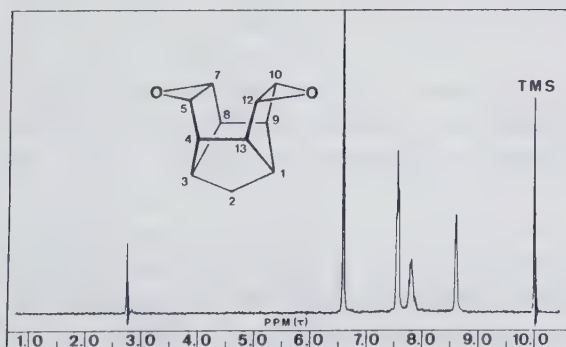
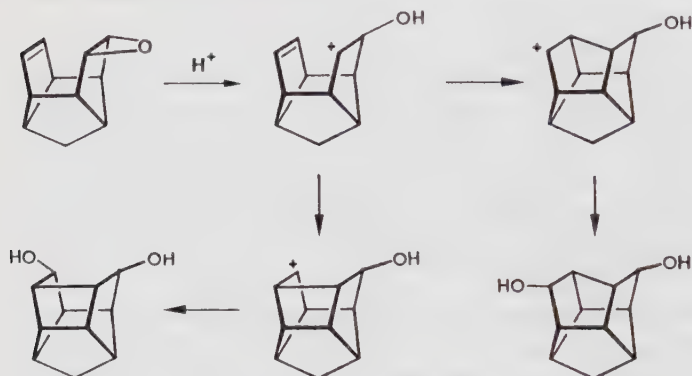


Abb. 47 90 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 193 in CDCl₃

$\tau = 6.57$ s, 5(7,10,12) -H $\tau = 7.73$ m, 1(3) -H
 7.35 m, 4(8,9,13) -H 8.57 s, 2(2')-H

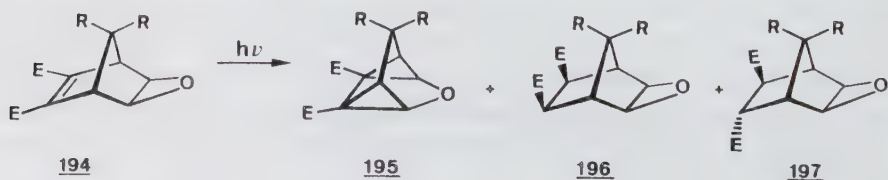
192 ist gegen Säure empfindlicher als 193. Eine in CDCl_3 gelöste Probe reagiert unter dem Einfluß der in Lösung befindlichen Säurespuren bei Raumtemperatur langsam zu einem neuen Produkt, dessen Struktur allerdings noch nicht aufgeklärt werden konnte. Folgende Umlagerungen sind denkbar.



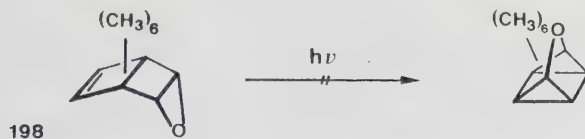
Andererseits scheint sich auch das Diepoxid 193 bei thermischer Belastung (Sublimation 120°C) in eine andere Verbindung umzulagern, wobei es sich laut IR-Spektrum um eine Carbonylverbindung handelt.

2.4.2 Photolyse des Monoepoxids 192

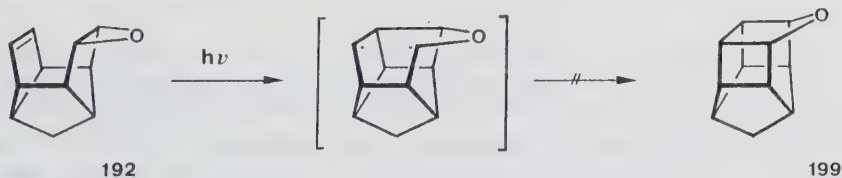
Wie in unserem Arbeitskreis von KLAUS zum erstenmal gezeigt werden konnte, reagiert in Analogie zum carbocyclischen Dreiring auch der Oxiranring im Sinne einer $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition ⁽¹⁷⁵⁾. Allerdings nur bei direkter Anregung läßt sich neben den Photohydrierungsprodukten 196 und 197 in 28 % Ausbeute das Cycloadditionsprodukt 195 isolieren, während in Aceton als Lösungsmittel nur Pho-



tohydrierungsprodukte und Acetonaddukte isoliert werden konnten, weshalb ein Singulettprozess wahrscheinlich ist. Dagegen gelang es nicht, das Hexamethyldewarbenzolepoxid 198, offensichtlich aufgrund der endo-Stellung des Oxiranringes, in das Oxa-quadricyclan zu überführen.



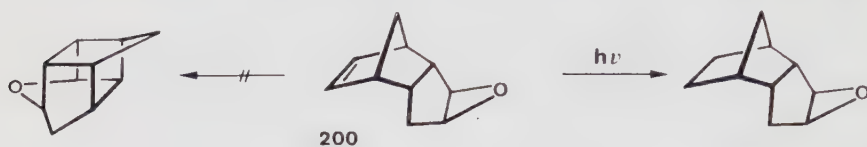
Im Monoepoxid 192 schienen die stereoelektronischen Voraussetzungen für eine Photocycloaddition zu 199 gegeben. Doch wegen des generell verminderten p-Charakters in heterocyclischen Dreiringen (176) waren die Chancen für die Cycloaddition in 192 von vornherein geringer als in 175. Auch in diesem Falle war, wie bei $(2\pi + 2\pi) -$ (32a) und $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloadditionen mit einem zweistufigen, diradikalischen Reaktionsablauf zu rechnen.



Wir bestrahlten 192 in Anlehnung an die Reaktionsführung bei 175 und in Übereinstimmung mit der Photolyse von 48 in UV-CH₃CN bei -20 °C mit einem Hg-Hochdruckbrenner. Die Reaktion war wie schon bei der Photolyse von 175, von starker Polymerbildung begleitet. Nach vollständigem Umsatz des Epoxids 192 (NMR-Kontrolle) konnten nach Abtrennung von beträchtlichen Mengen Polymeren im Gaschromatogramm neben geringen Mengen Ausgangsprodukt 192 zwei weitere Produkte im Verhältnis 3 : 1 nachgewiesen werden. Das Produkt mit dem größeren Anteil hatte eine geringfügig kürzere Retentionszeit als 192 und war laut Massenspektrum isomer zu 192 ($M^+ = 160$). Das 360 MHz-¹H-NMR-Spektrum des Produkts war jedoch sehr komplex und mit Struktur 199 nicht vereinbar. Beim Produkt mit der längeren Retentionszeit war die isolierte Substanzmenge jedoch für eine Strukturuntersuchung zu gering. Aufgrund der Retentionszeit könnte es sich möglicherweise

um ein Photohydrierungsprodukt handeln.

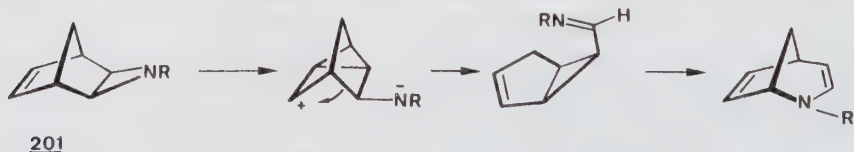
Auch beim Versuch 200 im Sinne einer $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition umzusetzen wurde nur Photoreduktion und Lösungsmitteladdition an der CC-Doppelbindung beobachtet (177).



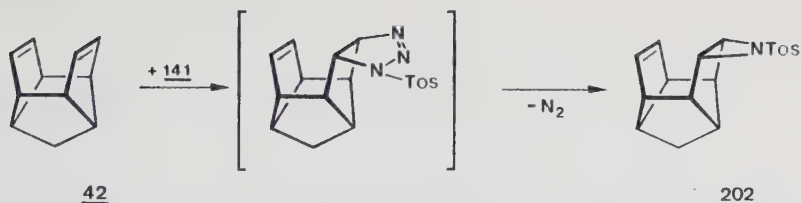
Allerdings muß in diesem Fall gesagt werden, daß die Reaktionsbedingungen (Aceton-Sensibilisierung) für eine $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition nicht richtig gewählt sind, denn es ist bekannt, daß es bisher in keinem Fall gelungen ist, derartige Photoreaktionen über Triplettensensibilisierung zu verwirklichen. Man vergleiche in diesem Zusammenhang auch die Photolyse des Epoxids 58, bei dem die CO-Bindungsspaltung dominant ist (Kap. 1.4).

2.4.3 Reaktion von Tosylazid mit 42

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von Sulfonylaziden an das [2.2.1]-System und deren Folgereaktionen ist gut untersucht (178). Die dort gebildeten Aziridine zeichnen sich ebenso wie das Monoepoxid 188 durch eine außerordentliche Instabilität aus. So verläuft die fol-



gende Umlagerung schon bei Raumtemperatur. Wie in Kap. 1.9. schon gezeigt, trifft dieses Reaktionsverhalten auch auf das Dimethanonaphthalingerüst 44 zu. Selbst das benzannelierte Derivat von 44 ist instabil. Im Hinblick auf den ähnlichen TA-Abstand von 42 (2.77 Å) (165) und 44 (2.80 Å) (s. Kap. 3.8) überraschend, ist das Ergebnis bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen 42 und Tosylazid. Aus konzentrierten Lösungen der beiden Komponenten in CCl_4 oder CH_2Cl_2 fällt nach ursprünglicher Erwärmung und N_2 -Entwicklung bei



0 °C ein feinkristalliner Niederschlag, bei dem es sich laut ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 48) um das Monoaziridin 202 handelt.

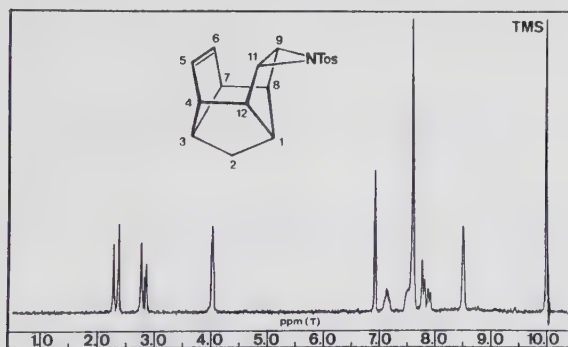


Abb. 48 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 202 in CDCl_3

$\tau = 2.33$	d, arom. -H	$\tau = 7.57$	d, 4(7) -H
2.82	d, arom. -H	7.62	s, Methyl. -H
4.03	pst, 5(6) -H	7.85	dd, 8(12) -H
6.93	s, 9(11) -H	8.50	s, 2(2') -H
7.13	m, 3 - H		

$$J_{1,12} = J_{1,8} = 3 \text{ Hz}, \quad J_{4,12} = J_{7,8} = 9 \text{ Hz}.$$

Eine Übersicht über chemische Verschiebungen, Anisotropieeffekte und Kopplungskonstanten der in Kap. 2 und 3 beschriebenen Derivate von 42 und 43 zeigt Tabelle VI auf Seite 130.

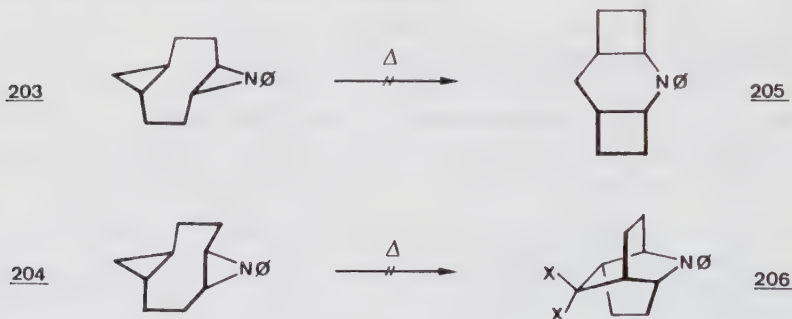
Überraschend ist die Stabilität von 202 sowie das im folgenden beschriebenen Bisaziridins 207. So ist 202 im Gegensatz zum eingangs beschriebenen Norbornadien-aziridin 201 auch beim längeren Erhitzen

in Methanol stabil; auch ist es unempfindlich gegen Luftsauerstoff, wohingegen das Monoepoxid 192 schon nach wenigen Tagen Stehen an der Luft vollkommen polymerisiert ist.

2.4.4 Bisaddukt von Tosylazid an 42

Da man aus dem vorangegangenen Experiment wußte, daß nennenswerte Umlagerungsreaktionen bei der Umsetzung von 42 mit Tosylazid nicht beobachtbar sind, war es höchst wahrscheinlich, mit einem Überschuß von Tosylazid auch ein Bisaziridin zu isolieren. Ein "relativ" stabiles Bisaziridin erschien uns deshalb interessant, weil sich damit die Möglichkeit ergäbe, die $(2\sigma + 2\sigma)$ -Cycloaddition mit zwei Aziridinringen erstmals zu testen. Soweit uns bekannt ist, wurde dies niemals versucht; weder im dafür gut geeigneten [2.2.1]-System, noch im endo,endo-Dimethanonaphthalin 44.

Jedoch gibt es einen bemerkenswerten Versuch am Cyclooctanring eine $(2\sigma + 2\sigma)$ -Cycloaddition zu realisieren, allerdings nur mit einem Aziridinring und einem Cyclopropanring ⁽¹⁷⁹⁾.



Weder die Thermolyse von 203 noch von 204 führt zu den postulierten Produkten 205 bzw. 206.

Das Scheitern dieser Reaktion liegt möglicherweise an der trotz zweier annellierter Dreiringe recht großen konformativen Flexibilität des Cyclooctanringes.

In dem sich von 42 ableitenden Bisaziridin hätte man dagegen eine sehr starre Anordnung der zwei Dreiringe, zudem wären sie parallel und nicht wie z.B. in 204 "perpendicular" ausgerichtet, was zu einer viel ausgeprägteren Wechselwirkung führt $\neq$ (s. nächste Seite).

Auch der TA-Abstand in 207 sollte durch die räumliche Fixierung

günstiger werden, was sich ebenfalls positiv auf die "through space" Wechselwirkung auswirken sollte. Die Chancen für eine Realisierung einer $(2\sigma + 2\sigma)$ -Cycloaddition zwischen zwei parallel in einer Ebene liegenden Aziridinringen erschien uns deshalb von vornherein nicht ausgeschlossen.

Zur Darstellung des Bisaziridins setzten wir 42 in Anlehnung an die Darstellung von 202, mit zwei Äquivalenten Tosylazid um. Unter erheblicher Erwärmung der konzentrierten CCl_4 -Lösung und starker N_2 -Entwicklung bildete sich nach kurzer Zeit als feinfristalliner Niederschlag sauberes Bisaziridin 209. Im Filtrat fanden sich noch ca. 5 % Monoaziridin.

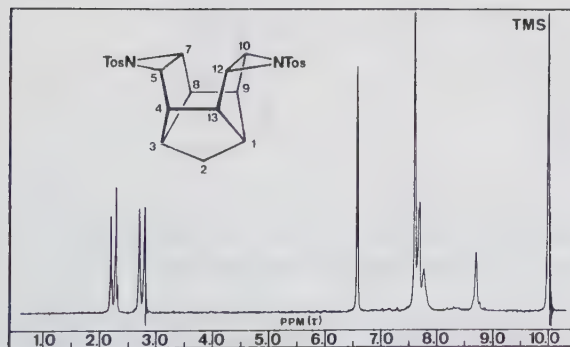
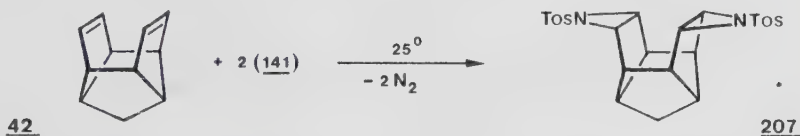


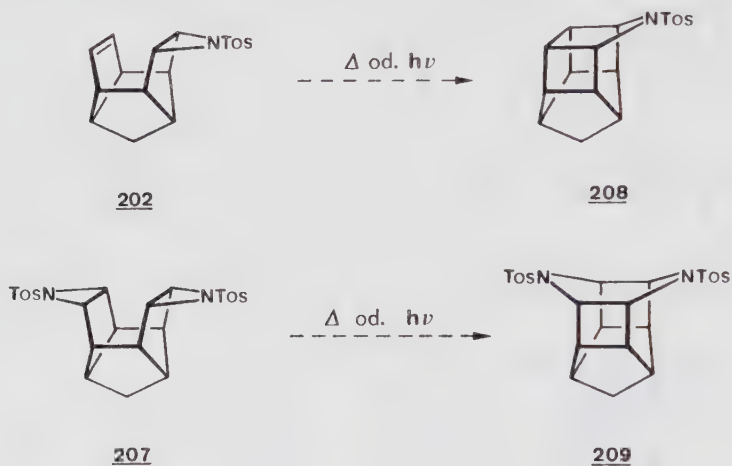
Abb. 49 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 207 in CDCl_3

≠ Siehe Vergleich der Vakuum-UV-Spektren der Verbindungen i und ii (179).



$\tau = 2.33$	d, arom. -H	$\tau = 7.68$	m, 4(8,9,13) -H
2.73	d, arom. -H	7.75	m, 1(3) -H
6.57	s, 5(7,10,12) -H	8.70	br.s. 2(2') -H
7.60	s, (-CH ₃) -H		

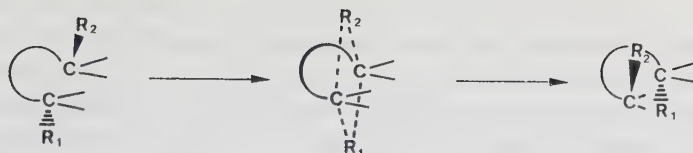
Wegen Substanzmangel konnten thermische und photochemische Cycloadditionsversuche des Aziridinringes in 202 ($2\pi + 2\sigma$) und 207 ($2\sigma + 2\sigma$) zu 208 bzw. 209 noch nicht durchgeführt werden.



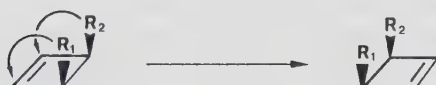
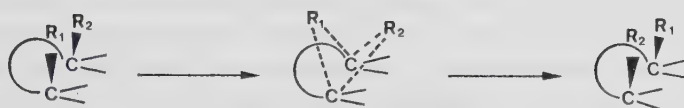
2.5 Dyotrope Reaktionen im "Homohypostrophen"-System 42

Die am Dimethanonaphthalinsystem beobachtbare Wasserstoffübertragungsreaktion von einer Cyclohexadienteilstruktur des Moleküls auf eine nahe benachbarte CC-Doppelbindung wurde von REETZ ⁽¹⁸⁰⁾ als ein Beispiel einer "dyotropen Umlagerung" angeführt (s. Kap. 1.7).

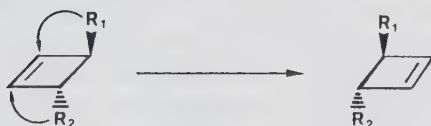
Als dyotrope Reaktion wird ein intramolekularer, unkatalysierter Prozess definiert, bei dem zwei σ -Bindungen gleichzeitig wandern, wobei man prinzipiell 2 Reaktionstypen unterscheidet. Bei Typ I tritt unter simultaner Wanderung Vertauschung der σ -Bindungen ein, während beim Typ II keine Vertauschung erfolgt.



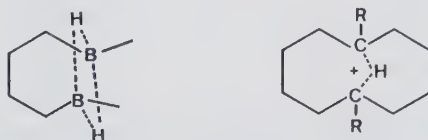
Typ I



Typ II



Ähnliche Übergangszustände sind bei Boranen beobachtbar ⁽¹⁸¹⁾. Damit gut vergleichbar ist ein neueres Beispiel aus der Carbokationenchemie ⁽¹⁸²⁾. Allerdings werden im letzteren Fall keine zwei σ -Bindungen am Reaktionsverlauf beteiligt, sondern in Art einer Dreizentrenbindung nur eine.

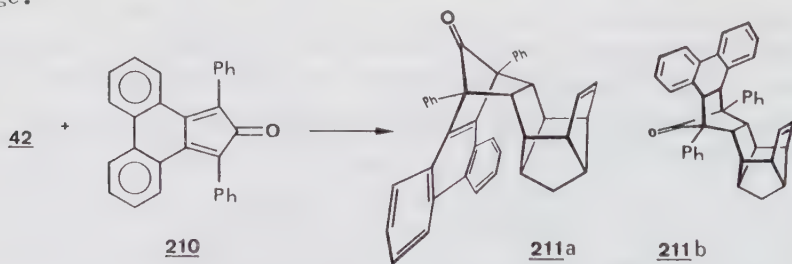


Da die gleichzeitige Spaltung von 2 σ -Bindungen im allgemeinen sehr hohe Aktivierungsenergien erfordert, sollten dyotrope Reaktionen insbesondere dann erleichtert werden, wenn die zwei verbleibenden Elektronen bei der Bindungsspaltung Teil eines aromatischen Systems werden und wenn die Abstände zwischen den Reaktionszentren sehr klein

sind. Dies ist der Fall beim Dimethanonaphthalin. Es war nun interessant zu wissen, ob diese Reaktion ebenfalls in syn-fixierten Cyclooctadiensystemen wie z.B. im Homohypostrophen eintritt. Außerdem war die Frage nicht uninteressant, ob die dyotrope Umlagerung auch auf homologisierte π -Systeme, also Cyclopropan-, Oxiran- oder Aziridinringe übertragbar ist. Auch erscheint der Gedanke nicht uninteressant, ob sich innerhalb einer Produktserie mit differenzier-ten Abständen d eine abstandsabhängige Kinetik der dyotropen Reaktion finden läßt und ob ab einem bestimmten Abstand die Wasserstoff-übertragungsreaktion nicht mehr stattfindet und andere Reaktionen zum Zuge kommen.

2.5.1 Diels-Alder-Reaktion von 42 mit Phencyclon 210

Wir brachten deshalb zunächst 42 mit dem Dienon "Phencyclon" zur Reaktion, da dieses besonders reaktiv ist und gut kristallisierende Addukte bildet. Auch enthalten dessen Diels-Alder-Produkte eine thermisch eliminierbare Carbonylgruppe, wodurch sich auf besonders einfache Weise eine dihydroaromatische Teilstruktur erreichen läßt. Das 1 : 1 -Gemisch der beiden Komponenten lieferte in guter Ausbeute einheitliches Monoaddukt; ein Bisaddukt an das Dien konnte nicht gefunden werden. Folgende Strukturen kommen für das Monoaddukt in Frage.



Gegen das exo-Produkt 211 b spricht die sterische Hinderung zwischen dem Brückenkopfproton in der Symmetrieebene von 42 und dem Carbonylsauerstoff des Phencyclons im Übergangszustand des exo-Angriffs, während diese Wechselwirkung im endo-Übergangszustand nicht vorhanden ist. Die endo-Struktur 211 a des Adduktes wird zusätzlich stark gestützt durch die außergewöhnliche Lage eines Brückenkopfsignals

bei $\tau = 9.73$ ppm, was nur so gedeutet werden kann, daß dieses Proton einem starken diamagnetischen Anisotropieeffekt eines sehr nahe benachbarten aromatischen Systems ausgesetzt ist. Dieser drastische Effekt von ca. 2 ppm, die Brückenkopfprotonen des Norbornans erscheinen z.B. bei $\tau = 7.8$ ppm, kann kaum auf einen ähnlichen Einfluß der Carbonylgruppe, wie er im exo-Produkt 211 b denkbar wäre, zurückgeführt werden. Eine weitere Absicherung der endo-Struktur ergibt sich aus der gleichfalls um ca. 0.5 ppm diamagnetisch verschobenen Lage der Methylengruppe, die hier zweifelsfrei nur durch den Anisotropieeffekt der Phenanthrenpartialstruktur erklärt werden muß. Die restlichen Protonensignale des Moleküls erscheinen innerhalb der Erwartungsbereiche. Somit kann nach Modellbetrachtungen und ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 50) dem Monoaddukt nur die endo-Struktur zugeordnet werden.

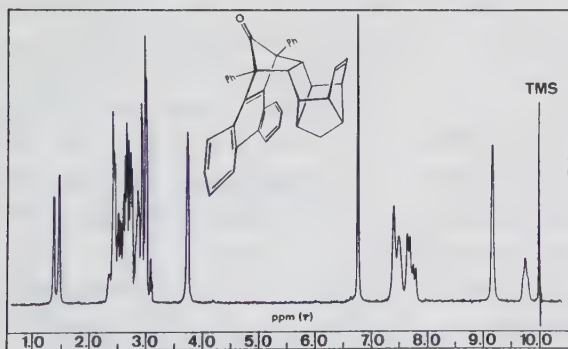
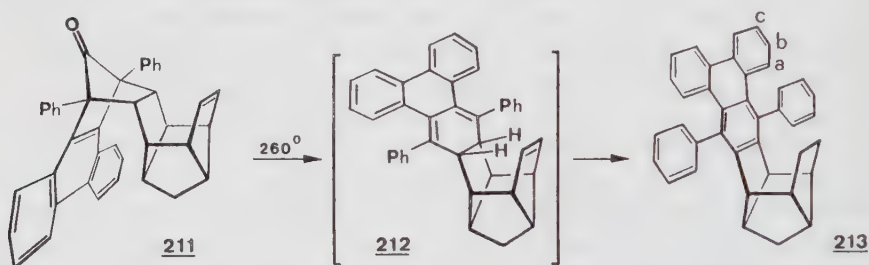


Abb. 50 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 211 in CDCl_3

$\tau = 1.27$	d, peri -H	$\tau = 7.33-$	m, 6(7,10) -H
2.33-		7.57	
3.07	m, 16 arom. -H	7.72	dd, 3(11) -H
3.67	pst, 8(9) -H	9.13	s, 5(5') -H
6.70	s, 2(12)-H	9.73	m, 4 - H
$J_{3,7} = J_{10,11} = 9 \text{ Hz},$		$J_{3,4} = J_{4,11} = 3 \text{ Hz}.$	

2.5.2 Thermolyse von 211 - Dyotrope Umlagerung im Homohypostrophen-System 42

Es war bekannt, daß die aus der Dien-Reaktion von Phencyclon resultierenden Norbornenone im Gegensatz zum unsubstituierten Norbornenon (vgl. Kap. 1.6.0) sehr schwer, d.h. bei Temperaturen von 250 °C Kohlenmonoxid eliminieren. Andererseits wußten wir, daß im Dimethanonaphthalin-System 44 die dyotrope H-Verschiebung schon bei viel geringerer Temperatur abläuft, nämlich in siedendem CCl_4 . Es war deshalb zu erwarten, daß die dihydroaromatische Zwischenstufe 212 sich unter den Reaktionsbedingungen weiter umsetzt.



Tatsächlich verliert 211 erst bei seinem Schmelzpunkt von 260 °C Kohlenmonoxid. Dem aus der Schmelze in 69 % Ausbeute isolierten Hauptprodukt kann aufgrund seiner spektralen Daten, insbesondere seines 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrums (s. Abb. 51) nur die symmetrische Struktur 213 zugeordnet werden.

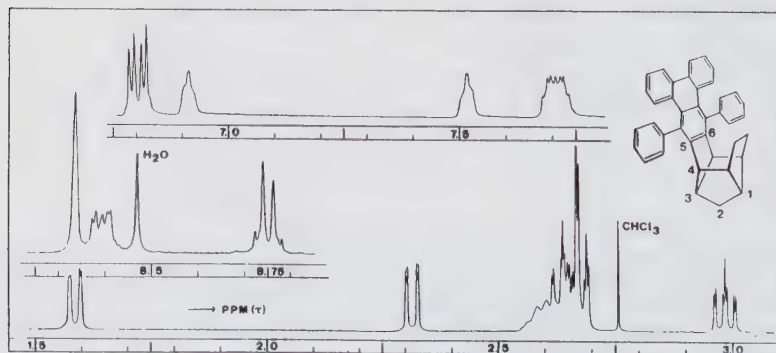
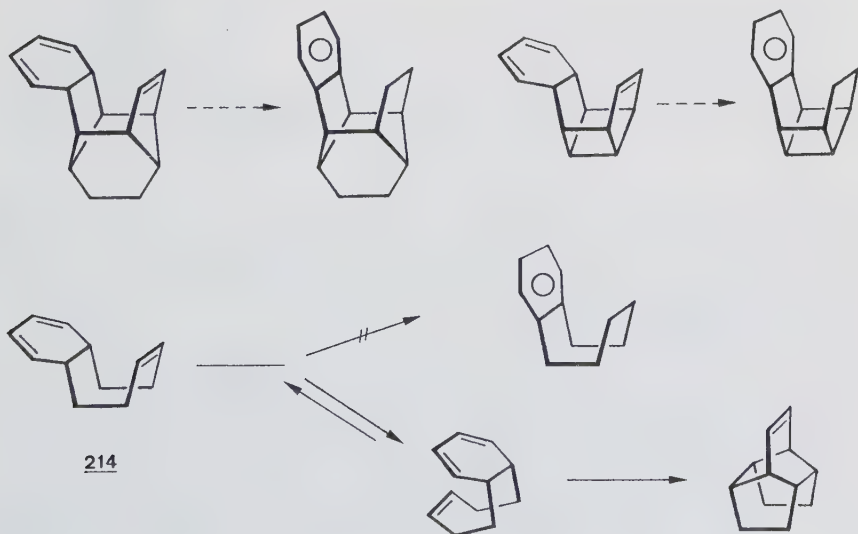


Abb. 51 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 213 in CDCl_3

$\tau = 1.59$	dd,	peri -H	$\tau = 6.91$	m,	3 - H
2.32	dd,	a -H	7.52	m,	1 - H
2.55-			7.71	m,	8(11) -H
2.70	m,	Phenyl -H	8.33	s,	2 - H
2.65	ddd,	b -H oder c -H	8.40	m,	9(10)ex -H
2.98	ddd,	c -H oder b -H	8.75	m,	9(10)en -H
6.80	dd,	4(7) -H			

Aus dem für das Homohypostrophen-System strukturtypischen AB-Spektrum der Brückenkopfprotonen am 8-Ring folgt, daß keine Gerüstumlagerung stattgefunden hat (vgl. dagegen Kap. 2.5.3). Auch die Signale der Ethanobrücke belegen die dyotrope Wasserstoffverschiebung.

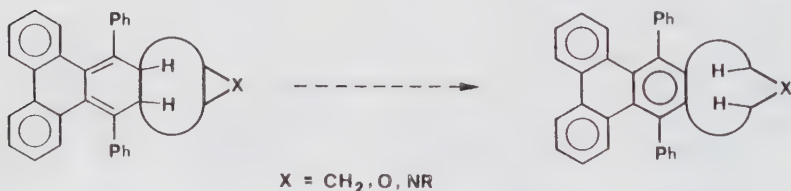
Hier stellt sich die Frage nach der Abstandsabhängigkeit dieses Reaktionstyps. 42 steht bezüglich des Transanularabstandes zwischen 38 und 43 (s. Kap. 3.8). 38 mit einem TA-Abstand von ca. 2.85 Å sollte die dyotrope Reaktion noch eingehen, wenn man berücksichtigt, daß im Endrin 58 der TA-Abstand 2.92 Å beträgt und daß bei diesem Abstand der Wasserstoff-Shift im Dimethanonaphthalin-System problemlos ist. Vom Dihydrobenzocyclooctadien 214 ist allerdings bekannt, daß keine dyotrope Reaktion, sondern intramolekulare Diels-Alder-Reaktion stattfindet (183).



Für 43 mit dem wahrscheinlich kürzesten TA-Abstand in der Reihe der bisher bekannten syn-fixierten 1,5-COD-Systeme von ca. 2.65 Å (vgl. Kap. 3.8), war ebenfalls eine dyotrope Reaktion zu erwarten. Eine Nebenreaktion, welche die dihydroaromatische Vorstufe eingehen kann, ist die Stabilisierung unter Abspaltung von Benzol. Dies ist aber nur dann wahrscheinlich, wenn auch das andere Fragment relativ stabil ist. So beobachtet man sowohl bei exo- als auch bei endo-Dihydrobenzonornbornadien trotz des sehr kurzen Abstandes (2.45 Å) Fragmentierung zu Benzol und Cyclopentadien (siehe Fußnote Kap. 1.6 Seite 44).

2.5.3 Phencyclonaddukt an Homohypostrophenepoxid 192

Nachdem die dyotrope Umlagerung im Homohypostrophen-gerüst glatt abläuft, sollten an den relativ gut zugänglichen Homodienen von 42 die Übertragbarkeit dieses Reaktionstyps auf carbo- und heterocyclische Dreiringe getestet werden. Von den drei in Frage kommenden Homodienen 175, 192 und 202 wählten wir letzteres.



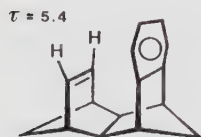
Aus zwei Gründen : (1.) es läßt sich am besten von den immer mit entstehenden Bishomodienen abtrennen und (2.) der entscheidende Grund, wir wollten untersuchen, wie die Konkurrenz der CC- bzw. CO-Bindungsspaltung von Epoxiden $\neq$ bei der intramolekularen Wasserstoffübertragungsreaktion aussieht.

Die Diels-Alder-Reaktion von Phencyclon mit 192 zu 215 gelingt in guter Ausbeute. Das überraschend unkomplizierte ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 52) läßt an der endo-Struktur wenig Zweifel.

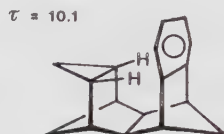
Hier liegt das durch die Phenanthrenteilstruktur diamagnetisch verschobene Brückenkopfsignal H-4 ($\tau = 9.82$) sogar um 0.1 ppm höher

Nicht eindeutig ist die Zuordnung der beiden Singulettts bei $\tau = 6.30$ bzw. 6.37 zu den Norbornanon- bzw. Epoxidprotonen. Beide sind gegenüber den entsprechenden Signalen in 192 bzw. 211 um ca. 0.4 ppm zu tieferem Feld verschoben, was man durch den Wegfall des Anisotropieeffektes der benachbarten CC-Doppelbindung erklären kann.

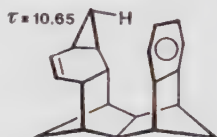
Ähnliche, wenn auch weniger drastische, von der Anordnung aromatischer Teilstrukturen abhängige, spektrale Besonderheiten sind in den benzannelierten Dienen 98 und 113, sowie in 159 zu beobachten. Extrem hohe τ -Werte wurden in den Tetrabenzverbindungen 216 und 217 für Olefin- bzw. Methylenprotonen gefunden (138).



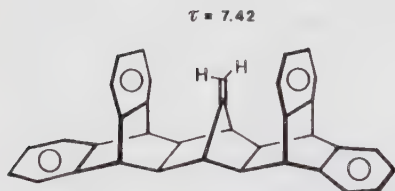
98



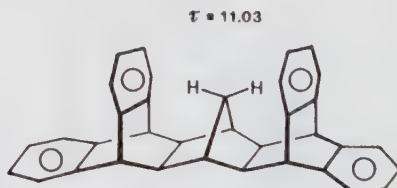
113



159



216

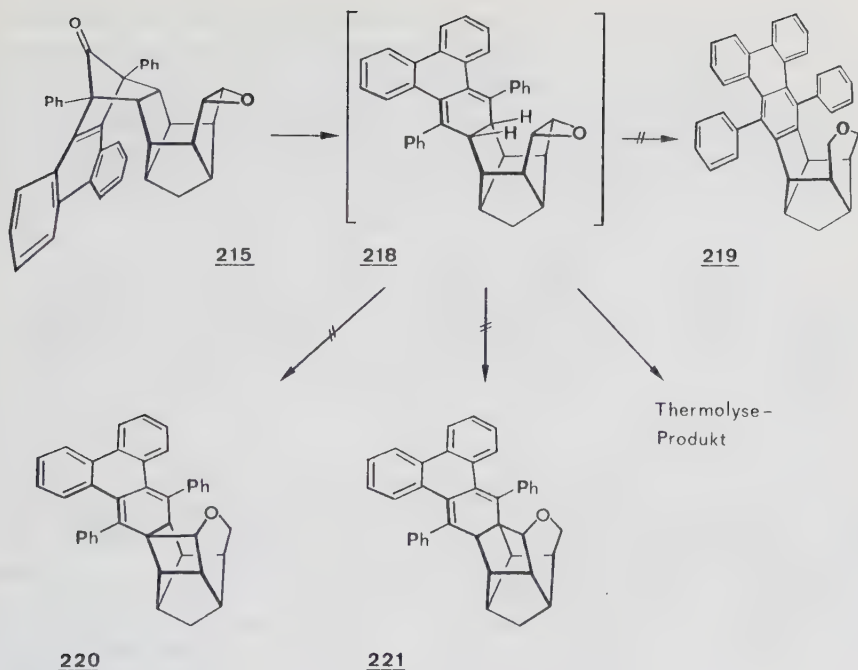


217

2.5.4 Thermolyse von 215

Neben der in 2.5.3 bereits formulierten Wasserstoffübertragung unter CC-Bindungsspaltung am Oxiranring war auch eine C-O-Bindungsspaltung nicht unwahrscheinlich. Aufgrund der endo-ständigen Oxiran-H-Atome war im Zwischenprodukt 218 im Gegensatz zu 212 mit einer beträchtlichen sterischen Hinderung bei der Wasserstoffübertragung zu rechnen. Deshalb war auch das Ausbleiben einer "dyotropen" Umlagerung zugunsten anderer Reaktionsabläufe nicht ausgeschlossen.

Bei der Thermolyse von 215 setzt die Schmelze und Decarbonylierung erst bei ca. 290°C ein und führt zu einem weit komplexeren Produktgemisch (nach DC mindestens 6 Produkte) als bei 211.



Das Hauptprodukt wurde isoliert (ca. 40 %) und erwies sich laut Massenspektrum als ein Isomeres von **218**. Das 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 53) zeigt, daß es sich nicht um ein symmetrisches sondern um ein unsymmetrisches Produkt handeln muß, welches aufgrund des Massenspektrums noch eine Sauerstofffunktion ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$) enthalten sollte. Doch das IR-Spektrum schließt ein Keton und einen Alkohol aus. Somit steht nur eine unsymmetrische Etherstruktur zur Diskussion (nicht **219**), welche nur über eine erhebliche Umgestaltung des tetracyclischen Gerüsts erklärt werden kann. Auch die aus dem ^1H -NMR-Spektrum zu entnehmende, temperaturabhängige Rotationsbarriere eines Phenylringes deutet auf eine, auf transannuläre Bindungsbildung zurückführende, Verzerrung des "Hypostrophens"-Gerüsts hin. Dabei ist aber die Norbornanteilstruktur des "Hypostrophens" offensichtlich nicht verändert worden wie an den für "Hypostrophens" strukturtypischen AB-Spektren ($J = 10 \text{ Hz}$) der Brückenkopfprotonen 4(12)- bzw. 7(8) -H erkennbar ist. Auch die Existenz zweier Norbornan-brückenkopfsignale 1 -H und 3 -H sowie das AB-Quartett für

die Methylengruppe an C -2 beweisen dies. Lediglich der Strukturteil der mit dem Sauerstoffatom verknüpft ist sowie die dihydroaromatische Teilstruktur sind ungeklärt. Auf der Grundlage des 360 MHz-¹H-NMR-Spektrums sind Strukturen wie 220 und 221 aufgrund eines fehlenden AB-Spektrums für eine zweite Methylengruppe auszuschließen.

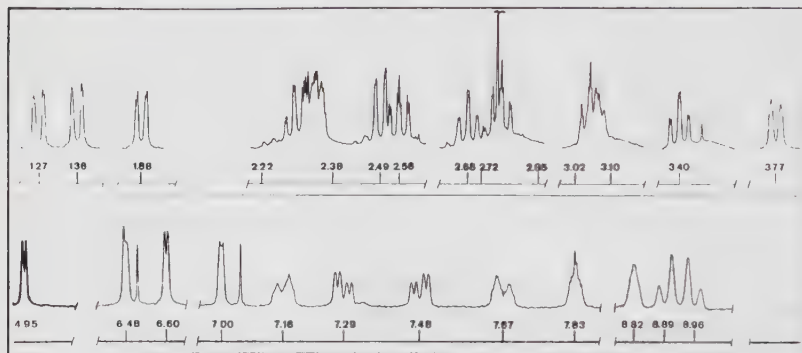
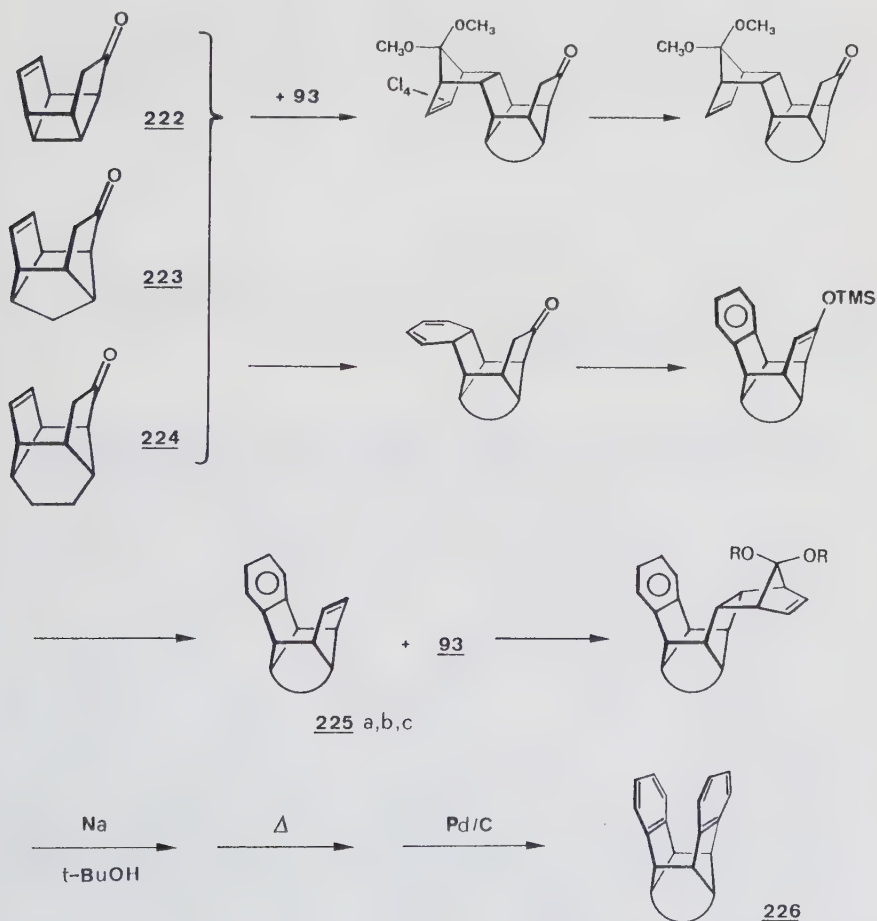


Abb. 53 360 MHz-¹H-NMR-Spektrum des Thermolyseproduktes in CDCl₃

τ = 1.27	d, 1 arom.-H J=8 Hz	τ = 3.40	ddd, 1 arom.-H J=8 Hz J'=7 Hz J''=1.5 Hz
1.36	d, 1 arom.-H J=8 Hz		
1.88	d, 1 arom.-H J=8 Hz	3.77	d, 1 arom.-H J=8 Hz
2.22-		4.95	d, 1 - H J=3 Hz
2.38	m, 4 arom.-H	6.48	m, 1 - H
2.50	d, 1 arom.-H J=8 Hz	6.60	d, 1 - H J=3 Hz
2.56	ddd, 1 arom.-H J=8 Hz J'=7 Hz J''=1.5 Hz	7.00	m, 1 - H
2.68	ddd, 1 arom.-H J=8 Hz J'=7 Hz J''=1.5 Hz	7.16	m, 1 - H, 2-H od. 6-H
2.72-		7.29	dd, 1 - H J=10 Hz J'=4 Hz
2.86	m, 3 arom.-H	7.48	dd, 1 - H J=10 Hz J'=4 Hz
3.02-		7.67	m, 1 - H
3.12	m, 3 arom.-H	7.83	m, 1 - H
		8.82	m, 1 - H
		8.89	d, 1 - H J=11 Hz
		8.96	d, 1 - H J=11 Hz

2.6 Benzo-"homohypostrophene"

Mit der "dyotropen" Umlagerung im 1,5-COD-System, speziell im "Homohypostrophen" -System **42** eröffnen sich wertvolle präparative Anwendungen. Insbesondere bietet sich die Möglichkeit zur Synthese der spektroskopisch und photochemisch interessanten mono- und dibenz-annelierten "Hypostrophene" **225** a,b,c und **226** a,b,c.



a = 0 -Brücke, b = 1 -Brücke, c = 2 -Brücke

Als geeignete Ausgangsprodukte für die Monobenzoverbindungen ¹ kommen die Enone 222 (184), 223 (158a) und 224 (185) in Frage. Aus-sichtsreich erscheinen die genannten Synthesesequenzen, die bezüglich der Dibenzoverbindungen an der Synthese von 90 orientiert sind.

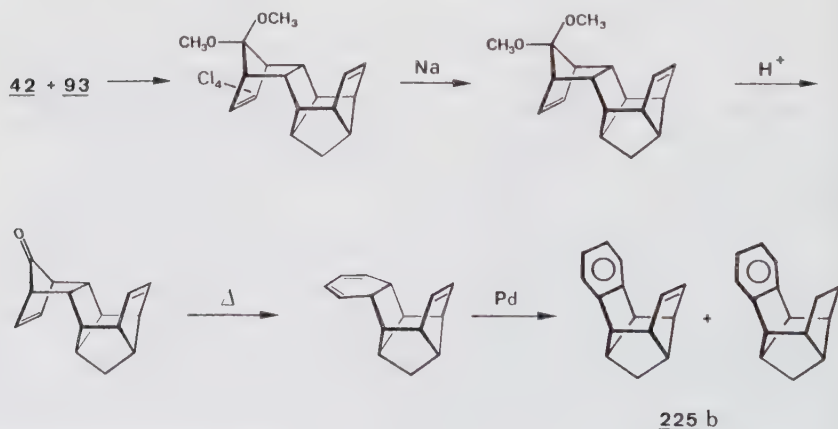
Für die zweifach benzannelierten Verbindungen bieten sich weniger aufwendige Alternativsynthesen aus 38, 42 und 43 durch zweifache Diels-Alder-Reaktion mit 93 an.

Voraussetzung für eine derartige Synthesefolge bei 38 selbst ist allerdings, daß die Diels-Alder-Reaktion mit 93 bei ca. 60 °C realisierbar ist, da bei höheren Temperaturen Umlagerung zu 243 eintritt (s. Kap. 3.1.3).

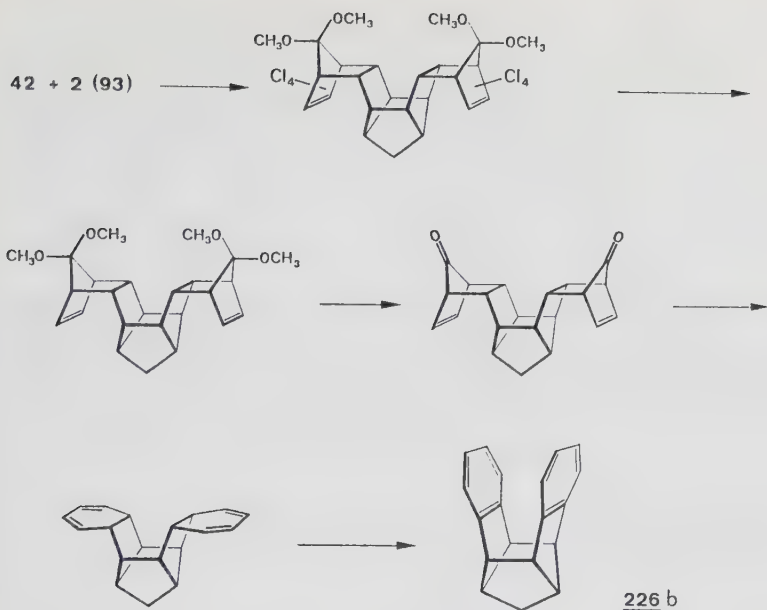
2.6.1 Synthese von 226 b

Da 42 in größeren Mengen zur Verfügung stand und 223 nur nach viel-stufiger Synthese zugänglich war, versuchten wir auf diesem kürzeren Weg zu 226 b ² zu kommen.

¹ Die Monobenzoverbindung 225 b sowie deren Hydrierungsprodukt konnte inzwischen auf folgendem Wege synthetisiert werden.

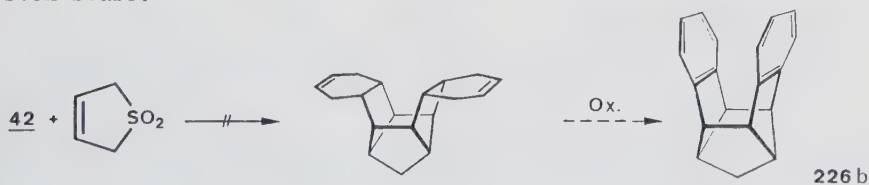


² Die Synthesen von 226a und 226c sind noch nicht abgeschlossen (s. Kap. 3.1.4).

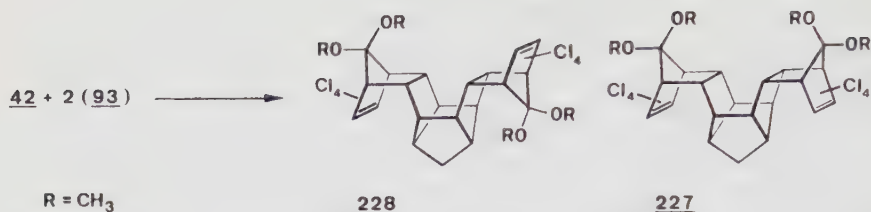


Orientierende Diels-Alder-Versuche mit Sulfolen als Dienkomponente verliefen negativ. Offensichtlich durch freiwerdendes SO_2 wurde 42 zum Großteil polymerisiert.

Nachstehend kurze Synthese zu 226 b scheiterte damit schon auf der ersten Stufe.



Hingegen verläuft die Diels-Alder-Reaktion von 42 mit zwei Äquivalenten 93 glatt und erbringt das Bisaddukt 227 in 84 %iger Ausbeute. Im 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 54) reflektiert sich die C_{2v} -Symmetrie des Produktes. Die isomere exo,endo-Struktur 228 kann aufgrund der ^1H -NMR-Daten ausgeschlossen werden, während die exo,exo-



Struktur mit den vorhandenen Daten ebenfalls in Einklang zu bringen wäre. Doch Entkopplungsexperimente bei 230 sowie Modellbetrachtungen machen 227 sehr wahrscheinlich.

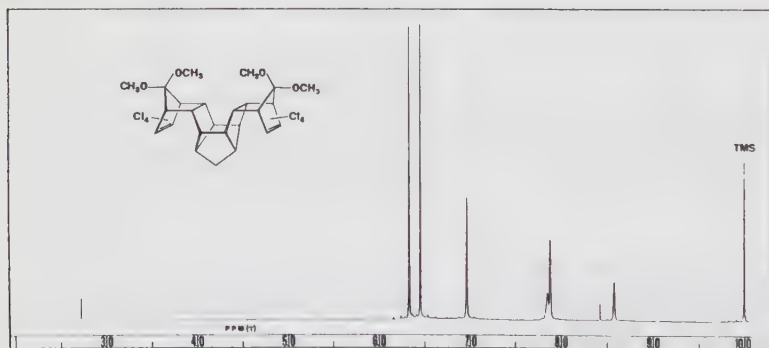
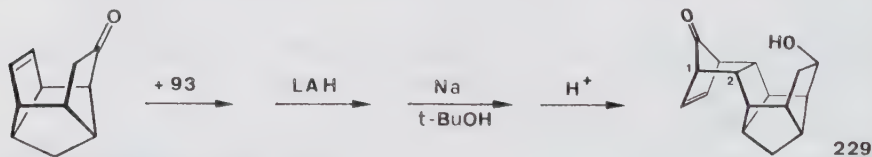


Abb. 54 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 227 in CDCl_3

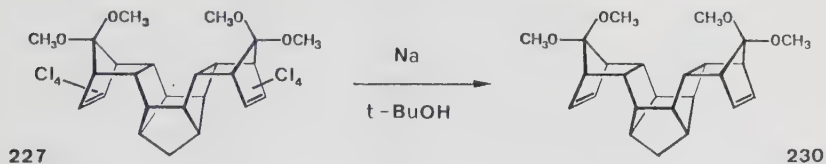
$\tau = 6.32$	s,	2 ($-\text{OCH}_3$)	$\tau = 7.85$	m,	4(6) -H
6.45	s,	2 ($-\text{OCH}_3$)	7.88	m,	3(7,14,15) -H
6.96	s,	2(8,13,16) -H	8.58	s,	5(5') -H

So folgt auch aus der Kopplungskonstante $J_{1,2} = 4.5 \text{ Hz}$ im Norbornen-on-Teil von 229 eindeutig die endo-Struktur $\neq$.



$\neq$ Zur Synthese von 229 siehe Mitarbeiterprotokoll von W.D. Fessner, 1979.

Die Enthalogenerung von **227** nach der bewährten Methode Na/tert.-Butanol in THF ergab in guter Ausbeute (ca. 80 %) **230**. Auch in diesem Fall wird im 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 56) die C_{2v} -Sym-



metrie ersichtlich. Durch Entkopplungsexperimente (s. Abb. 55) wird eine Zuordnung und Konstitutionsermittlung ermöglicht.

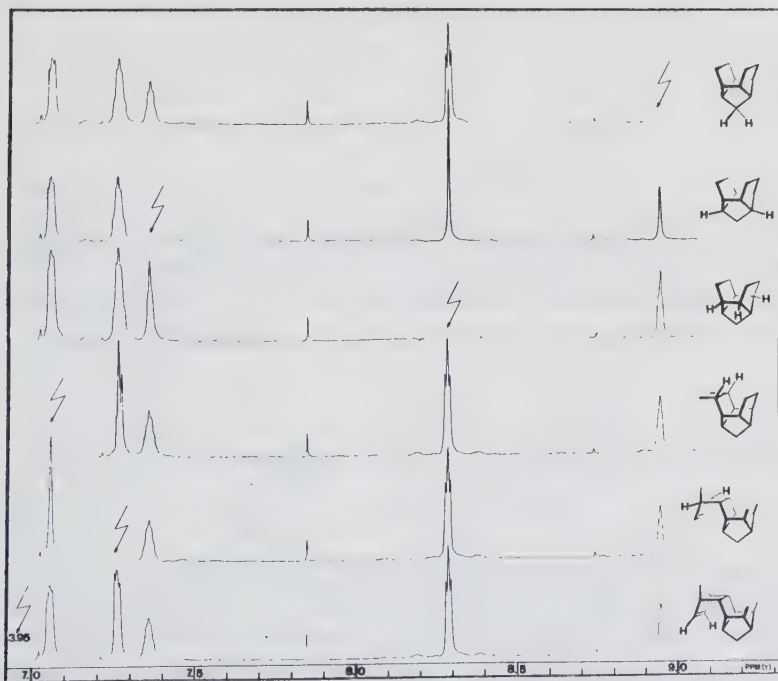


Abb. 55 Entkopplungsexperimente

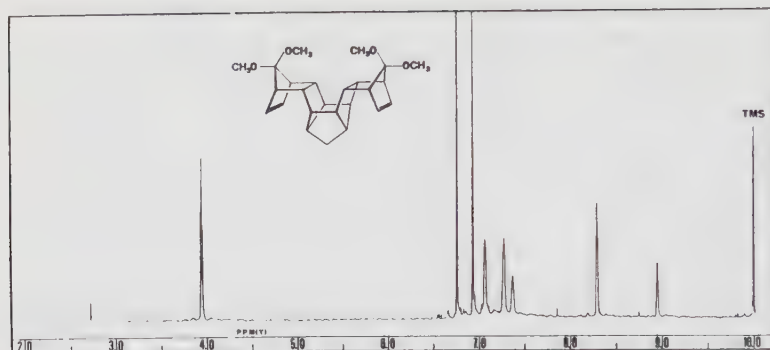
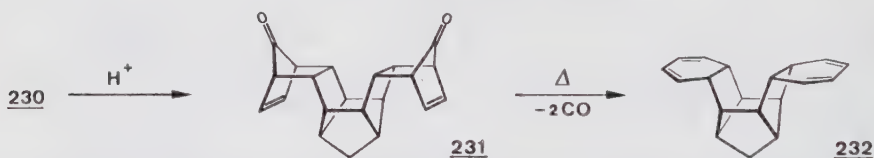


Abb. 56 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **230** in CDCl_3

$\tau = 3.94$	m,	10(11,18,19) -H	$\tau = 7.27$	m,	1(9,12,17) -H
6.76	s,	2 (-OCH ₃)	7.36	m,	4(6) -H
6.93	s,	2 (-OCH ₃)	8.29	m,	3(7,14,15) -H
7.06	m,	2(8,13,16) -H	8.95	m,	5 - H

In einem Vorversuch zur sauren Ketalverseifung brachten wir **230** in homogener Phase in Dioxan/konz. HCl (10 : 1) zur Reaktion, in der Hoffnung, daß unter Rückflußbedingungen die Ketalverseifung gefolgt von einer zweifachen CO-Eliminierung direkt zu **232** führt.



Die aufgrund der drastischen Bedingungen von erheblicher Polymerbildung begleitete Eintopfreaktion brachte nur ca. 10 % **232**. Die Eintopfreaktion wurde deshalb in zwei unter milderen Bedingungen verlaufende Einzelschritte zerlegt. Saure Ketalverseifung von **230** im Zweiphasensystem CH_2Cl_2 /30 %ige H_2SO_4 bei Raumtemperatur liefert 60 % **231**. Nicht umgesetztes **230** konnte zurückgewonnen werden. Das 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 57) belegt die Struktur **231**.

Die CO-Eliminierung zu **232** gelang sowohl in Xylol (4 Stunden, ca. 140 °C) als auch in siedendem Toluol in reproduzierbar hoher Ausbeute (> 90 %).

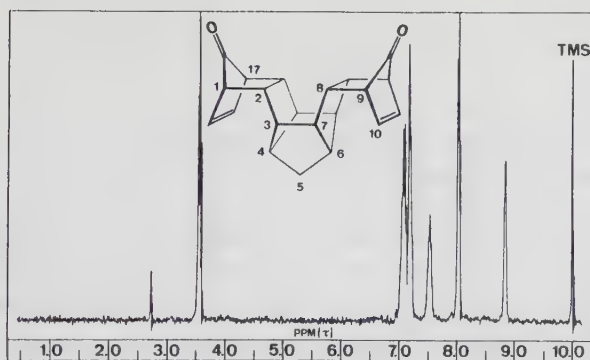


Abb. 57 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **231** in CDCl_3

$\tau = 3.57$	m,	10(11, 18, 19) -H	$\tau = 7.53$	m,	4(6) -H
7.08	m,	2(8, 13, 16) -H	8.02	m,	3(7, 14, 15) -H
7.17	m,	1(9, 12, 17) -H	8.83	m,	5(5') -H

Charakteristisch und beweisend im ^1H -NMR-Spektrum von **232** (s. Abb. 58) ist das AA'BB'XX' -Teilspektrum, welches dem des Diens **102** gut vergleichbar und nur geringfügig tieffeldverschoben ist.

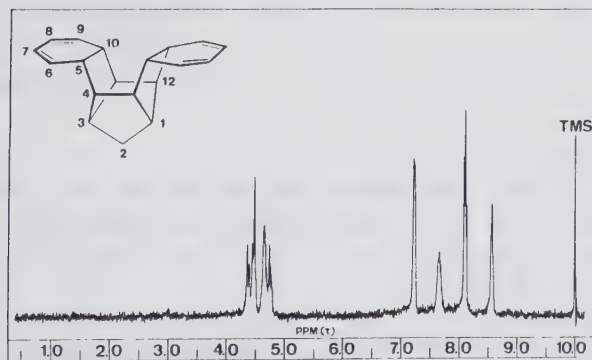


Abb. 58 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **232** in CCl_4

$\tau = 4.44$	AA'	7(8, 15, 16) -H	$\tau = 7.67$	m,	1(3) -H
4.70	BB'	6(9, 14, 17) -H	8.10	m,	4(11, 12, 19) -H
7.23	m,	5(10, 13, 18) -H	8.57	m,	2(2') -H

Das UV-Spektrum von **232** (s. Abb. 32, Seite 79) zeigt ausgeprägte Strukturierung und dient als Referenz für die UV-Diskussion von **102** und **103** (s. Kap. 1.8.5).

Da im Fall von **232** die zu eliminierenden Wasserstoffatome H- 5(10, 13,18) nicht wie bei **102** sterisch abgeschirmt sind, versuchten wir die Dehydrierung zunächst mit dem in vielen ähnlichen Fällen (107) verwendeten Oxidationsmittel Chloranil. In einem Vorversuch mit einem Überschuß an Chloranil konnte allerdings die Bildung von **226 b** nicht festgestellt werden, dagegen erhielten wir nach Abtrennung von überschüssigem Oxidationsmittel ein sehr schwer lösliches Produkt, von welchem wir annehmen, daß es sich um ein zweifaches Diels-Alder-Addukt von Chloranil an **232** handelt. Das Produkt zeigt das für Bicyclo[2.2.0]octene typische AA'XX' -Spektrum im Olefinbereich, was uns zu folgendem Strukturvorschlag führte. Das vermutliche Bisaddukt konnte aber aufgrund von Substanzmangel nicht vollständig charakterisiert werden.



In Anlehnung an die Oxidation von **102** mit Pd/C erhielten wir bei gleicher Reaktionszeit, aber niedrigerer Temperatur (30 min., 200 °C) ohne Reinigungsoperation die NMR-saubere Dibenzoverbindung **226 b** in ca. 50 % Ausbeute. Auffallend ist, daß in diesem Falle keine Hydrierungsprodukte gefunden werden konnten.

^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum beweisen die Struktur des Dibenzo-"homohypostrophens". Das 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 59) zeigt die aufgrund der C_{2v} -Symmetrie erwarteten vier Signale.

Die gegenseitige Abschirmung der beiden Benzolringe in **226 b** ($\tau = 3.25$) ist nicht so stark wie in **90** ($\tau = 3.55$), was möglicherweise auf einen größeren und damit ungünstigeren Interplanarwinkel der Benzolringebenen zurückzuführen ist.

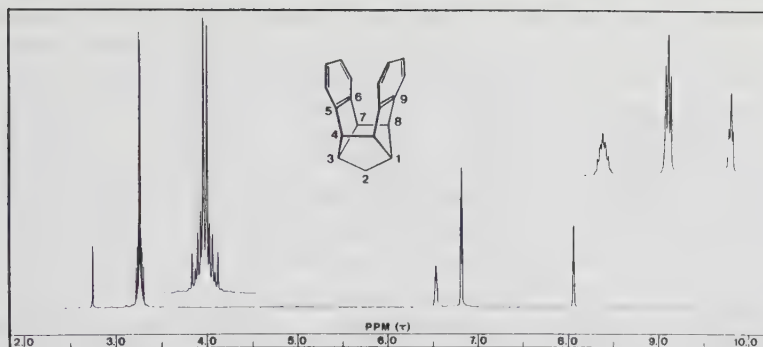
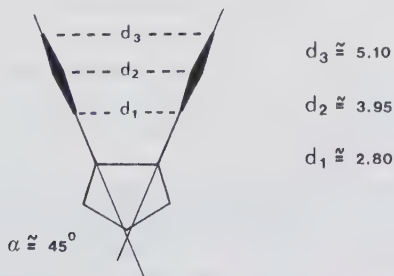


Abb. 59 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 226 b in CDCl_3

$\tau = 3.25$ AA'BB', 8 arom.-H $\tau = 6.81$ m, 4(7,8,11) -H
 6.53 m, 1(3) -H 8.05 m, 2(2') -H

Der Wert in 110 ($\tau = 3.24$) ist von der gleichen Größe, obwohl die geometrischen Voraussetzungen für die gegenseitige Abschirmung (s. Kap. 1.6.1) mit einem TA-Abstand von 2.72 und einem Interplanarwinkel von 43° günstiger sein sollte als bei 226b. Die entsprechenden Strukturparameter in 226 b schätzen wir aufgrund der Berechnungen für den Grundkohlenwasserstoff ($d = 2.77 \text{ \AA}$)⁽¹⁶⁵⁾ und aus vergleichenden Modellbetrachtungen auf 2.80 $\text{\AA}$ und ca. 45° .



Seitliche Projektion von 226 b

Die stereoelektronischen Voraussetzungen für die bei 90 und 92 c beobachtete ($6\pi + 6\pi$)-Photocycloaddition sollten damit auch für 226 b günstig sein.

Im UV-Spektrum von 226 b (s. Abb. 31, Seite 77) wird wie bei 90 und 92 c eine deutlich weniger intensive CT-Bande ($\epsilon_{290} = 40$) beobachtet.

PE-spektroskopische Untersuchungen zur "through space" -Wechselwirkung in 226 b sind im Gange [‡].

Bei ersten orientierenden Photolyseversuchen in UV-Konzentration (CH_3CN , $\lambda = 254 \text{ nm}$), konnte aus der Abnahme der UV-Maxima von 226 b auf eine Photoreaktion geschlossen werden. Doch ein unter gleichen Bedingungen durchgeführter präparativer Ansatz führte nicht zur Isolierung eines $(6\pi + 6\pi)$ -Photocyclisierungsproduktes; nach 2-stündiger Belichtung war die Polymerbildung bereits beträchtlich, was eventuell auf die Bildung des wahrscheinlich extrem photo- und thermolabilen Photoproduktes 233 (Ringspannung!) hinweist. Fragmentierungsprodukte wie Phenanthren und Cyclopentadien, die auf eine α -Spaltung wie bei 110 (s. Kap. 1.8) zurückzuführen wären, konnten aber nicht gefunden werden.



Versuche mit energieärmerem Licht ($\lambda = 280 \text{ nm}$) sowie Tieftemperatur-photolysen und Photolyse in Matrix sind geplant.

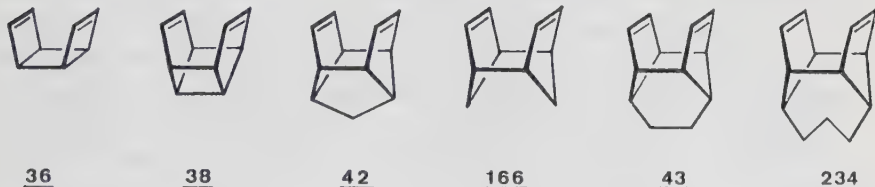
3. Das Tetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-2,6-dien-System 43

3.1 Darstellung von 43

In der nachstehenden Reihe syn-fixierter Cyclooctadiene mit C_{2v} -Symmetrie sollte 43 nach einer Abschätzung aus Modellbetrachtungen, Kraftfeldrechnungen (165) und Vergleich der beiden genannten Faktoren mit einer Röntgenstrukturanalyse der Tribenzoverbindung (110a)

[‡]PE-Messungen von 225 b und 226 b werden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel bei Prof. Dr. E. Heilbronner durchgeführt.

von 43 den kleinsten Abstand zwischen den benachbarten CC-Doppelbindungen und den kleinsten Interplanarwinkel α in dieser Molekülgruppe haben ^{#1}.



Es war also zu erwarten, daß 43 mit dem wahrscheinlich größten Überlappungsintegral $S_{ab} \sim \frac{1}{d} \sim \frac{1}{\omega}$ hinsichtlich photochemischer Cycloadditionen und Transannularreaktionen die größte Reaktivität ^{#2} zeigen sollte. Für das nächst höhere Homologe 234 ergibt sich aus Modellbetrachtungen keine signifikante Änderung der Struktur (d, ω) mehr, was durchaus verständlich erscheint, denn die Propanobrücke kann sich so falten, daß die Spannung auf die Brückenkopf-atome sich nicht viel stärker auswirkt als in 43. 234 war deshalb als Syntheseobjekt nicht besonders attraktiv, zumal die dazu erforderliche Ausgangssubstanz, Cycloheptadien-1,3 relativ aufwendig und in schlechten Ausbeuten zugänglich ist. Die Synthese von 43 lehnt sich an die bewährte Route 42 an (s. Kap. 2.1). Allerdings wurde von uns nach Darstellung von 43 eine Alternativsynthese gefunden, deren Ausgangsprodukt 224 ist (s. Kap. 3.6.1).

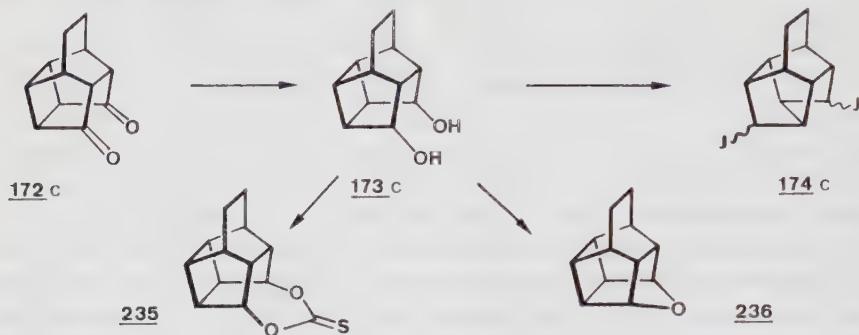
3.1.1 Darstellung der Dijodide 174 c

Bei der Reduktion des Dions 172 c zum Diol 173 c wichen wir etwas von der Literaturvorschrift ab und wählten $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$ an Stelle von $\text{NaBH}_4/\text{EtOH}$, da bei letzterem ein Gemisch isomerer Diole entsteht ⁽¹⁸⁶⁾. Auch bei einem vergleichbaren, chloresubstituierten Dion wurden mit

^{#1} Zur Diskussion der Molekülgeometrie in dieser Reihe siehe Kapitel 3.8 .

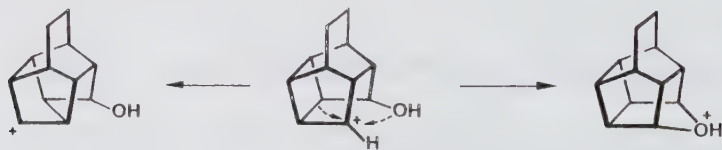
^{#2} Zur allgemeinen Theorie der chemischen Reaktivität siehe die Arbeiten von Klopman (187), Pearson (188), Fukui (189), Salem (190) sowie (191), (192).

NaBH_4 in EtOH isomere Diole sowie Hemiketalbildung beobachtet (193). Das von uns in 93 % Ausbeute erhaltene Diol 173 c war einheitlich und ließ sich, was seine endo-endo -Struktur beweist, in ein cyclisches Thiocarbonat 235 überführen.



173 c wurde nach der bewährten Methode $\text{KJ}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_3\text{PO}_4$ (194) zum Gemisch der isomeren Dijodide 174 c umgesetzt, die jedoch nicht getrennt wurden. Das komplexe 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 151, Exp. Teil) des Dijodidgemisches läßt im Bereich zwischen $\tau = 5.5 - 6.9$ die Existenz aller drei (exo,exo), (endo,endo) und (exo,endo)-Dijodide erkennen.

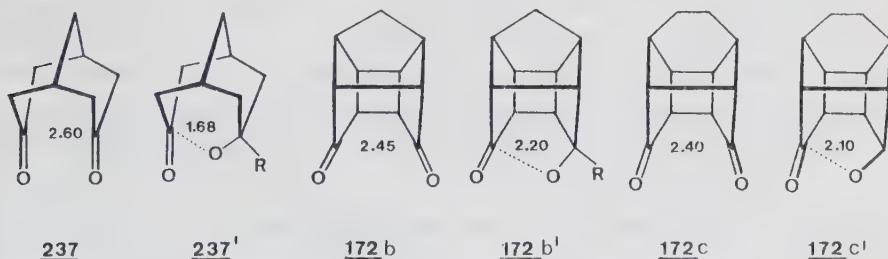
Die isolierte Ausbeute an $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ -Dijodiden ist allerdings nicht so groß wie im Falle der $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ -Dijodide, da offensichtlich aufgrund veränderter Geometrie eine Nebenreaktion zum Zuge kommt, die im analogen $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ -System unter den gleichen Bedingungen nicht beobachtet wird. Der Grund dafür ist, daß nach der ersten Wasserabspaltung die Carbeniumion-Zwischenstufe zwei Möglichkeiten zur Abreaktion hat. Einmal über eine Wagner-Meerwein-Umlagerung zum "Bishomotwistan-Gerüst", zum anderen durch die Reaktion mit einem freien Elektronenpaar der zweiten Alkoholfunktion zum polycyclischen Ether 236 .



Der Abstand zwischen dem Carbeniumion und dem Sauerstoffatom wird durch die Ethanogruppe derart verkürzt $\neq$, daß es offensichtlich zu einer Konkurrenz der beiden Reaktionsmöglichkeiten kommt. Der Anteil betrug teilweise bis zu 40 %. Die Struktur des Ethers ist gesichert (195) und ergibt sich auch durch Vergleich des NMR-Spektrums mit dem des Diols 173 c. 236 hat hinsichtlich der Gerüstprotonen ein mit 172 c deckungsgleiches Spektrum, nur die Protonen in α -Stellung zum Sauerstoff liegen erwartungsgemäß bei tieferem Feld. Austauschbare Protonen sind keine vorhanden.

Diskussion :

Geometriebetrachtungen zur transanularen Cyclisierung sind bei den sehr gut vergleichbaren bi- bzw. polycyclischen Dionen 237 und 172 b anhand von Dreidringmodellen durchgeführt worden (196). Dabei wurden die folgenden Transanularabstände für die Dione bzw. Ketole bestimmt.



Aus ähnlichen Betrachtungen schloß COOKSON, daß beim Dion 172 c der Transanularabstand zwischen den beiden Carbonylgruppen verkürzt sein sollte, was er im Experiment auch fand (186). 172 c bildet wesentlich schneller ein Hydrat als 172 b und gibt dieses Hydratwasser sehr langsam erst bei $\geq 150^\circ\text{C}$ wieder ab, während das Hydrat von 172 b schon bei 80°C in wenigen Stunden vollständig in 172 b übergeht. Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten spiegelt sich auch in den UV-Spektren der beiden Dione wider, wobei ϵ von 172 c etwa doppelt

$\neq$ Die von uns an "Framework"-Modellen bestimmten TA-Abstände für 232, 232', 172 b und 172 b' liegen jeweils um ca. $0.1 \text{ \AA}$ über denen von Sasaki anhand von Dreiding-Modellen bestimmten Werten. Die in den Zeichnungen von 172 c und 172 c' gegebenen sind um ca. $0.1 \text{ \AA}$ korrigierte Werte.

NMR-Spektrum und GC-Analyse zeigen aber, daß das gesuchte Dien **43** nur zu etwa 10 % vertreten war. Die beste Ausbeute bei verschiedenen Ansätzen lag bei 15 %. Das restliche Gemisch bestand aus mindestens weiteren 5 Produkten, auf deren Isolierung aber verzichtet wurde, wobei dem NMR-Spektrum zu entnehmen war, daß zwei davon olefinische Produkte waren, eines davon das Cope-Umlagerungsprodukt **240**.

43 wurde wie **42** durch Komplexierung mit AgNO_3 von den nicht komplexfähigen ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen abgetrennt. Die zwei weiteren olefinischen Komponenten bilden keine stabilen Ag^+ -Komplexe und können zusammen mit den gesättigten Produktanteilen von der Säule eluiert werden, woraus geschlossen werden kann, daß es sich entweder um Monoene handelt oder um Diene, deren CC-Doppelbindungen nicht günstig fixiert sind. **43** wird aus seinem AgNO_3 -Komplex durch Erhitzen mit konz. NH_3 freigesetzt und mit n-Pentan extrahiert.

Wie zu erwarten, ist das ^1H -NMR-Spektrum von **43** (s. Abb. 60) dem von **42** sehr ähnlich, doch fällt auf, daß die Brückenkopfprotonen 9-, 12-H um 0.6 ppm gegenüber den vergleichbaren Protonen in **42** diamagnetisch verschoben sind, was leicht durch den Einfluß der Ethanobrücke erklärt werden kann, die diese Protonen in den offensichtlich diamagnetischen Anisotropiebereich der CC-Doppelbindung hineindrängen.

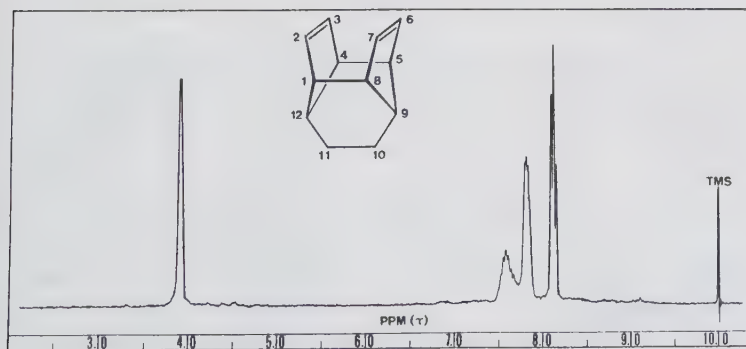


Abb. 60 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **43** in CCl_4

$\tau = 3.91$	br.s.,	2(3,6,7) -H	7.78	m,	1(4,5,8) -H
7.53	m,	9(12) -H	8.10	m,	10(10',11,11') -H

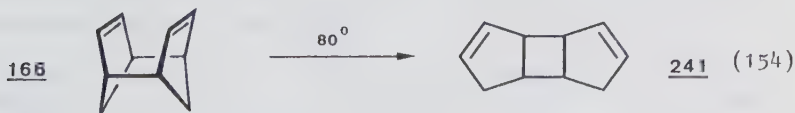
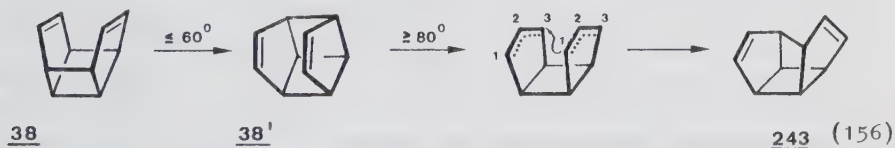
Verbindung	H	^{13}C	J $^{13}\text{C-H}$	Lit.
	4.05	135.5	-	282
	3.92	141.7	165	154
	4.07	134.3	160	198
	3.90	-	-	156
	4.07	137.1	164	158
	3.91	141.8	165	diese Arbeit
	4.77	131.4	-	284
	3.25	143.5	172.5	283

Tab. VIII ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen in verschiedenen 1,4 -, 1,5 - und 1,6-Dienen, sowie $^{13}\text{C-H}$ -Kopplungen

Andererseits wird die um 0,25 ppm tiefere Lage der Olefinprotonen in 43 nicht ganz verstanden. Man hätte im Gegenteil erwartet, daß aufgrund des verkürzten Transannularabstandes eine intensivere gegenseitige Abschirmung der CC-Doppelbindungen resultiert, wie es z.B. in 44 der Fall ist. Möglicherweise ist eine "Vertwistung" des Moleküls (s. Kap. 3.8) durch die Ethanobrücke die Ursache für diesen Effekt (vgl. Tab. VII). Laut Röntgenstrukturanalyse weist die sich von 43 ableitende Tribenzoverbindung 110 (s. Kap. 1.6.1) nur eine sehr schwache Abweichung von der C_{2v} -Symmetrie auf, die aber auf Packungseffekte zurückgeführt wird. Allerdings ist dort die gesättigte, konformativ flexible Ethanobrücke durch eine starre Benzoleinheit ersetzt (110a). Die ^{13}C -Daten bestätigen ebenfalls die Symmetrie von 43. Zu den ^{13}C -Daten (δ -Werte, ^{13}C -H-Kopplungen) in verschiedenen polycyclischen, syn-fixierten Dienen s. Tab. VIII.

3.1.3 Zur Cope-Umlagerung im "Hypostrophen" -System

Von "Hypostrophen" 38 und den "Hypostrophen" -Analogen 166 und 167 war bekannt, daß sie bei relativ niedrigen Temperaturen Cope-Umlagerung zu 38' (entartet) bzw. 241 und 242 eingehen.

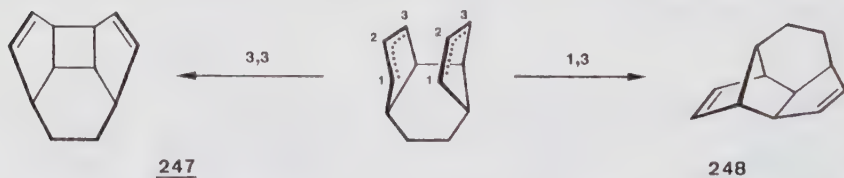


Damit stellt sich die Frage nach dem Verhalten von 42 und 43 unter ähnlicher Belastung. Bei NMR-Versuchen in o-Dichlorbenzol war 42 bis 100 °C beständig. Selbst bei zweitägigem Erhitzen auf 150 °C unter N₂-Atmosphäre wurde außer langsamer Polymerisation keinerlei Produktbildung beobachtet.

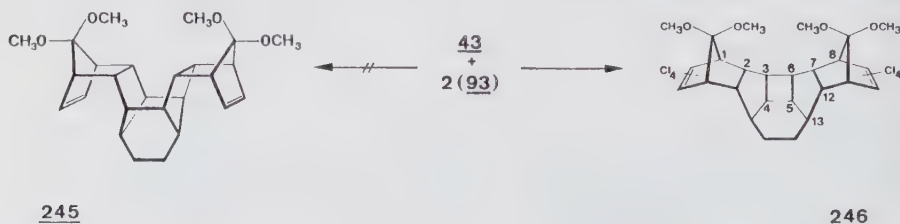
Der Grund könnte sein, daß 42 sehr wahrscheinlich thermodynamisch wesentlich stabiler ist als 244.



Im Hinblick auf das Verhalten von 42 erschien uns das Ergebnis der Diels-Alder-Reaktion von 43 mit zwei Äquivalenten 93 überraschend. Wir erwarteten entsprechend der Umsetzung von 42 mit 93 (s. Kap. 2.6) ein symmetrisches Bisaddukt der Struktur 245. Aus dem 360 MHz-¹H-NMR-Spektrum (s. Abb. 61) ergibt sich jedoch eindeutig die Bildung des unsymmetrischen Bisadduktes 246 (C_s-Symmetrie).



Die Bildung von 246 versteht sich über eine vorgelagerte Cope-Umlagerung von 43 zu 247. Die Struktur, die sich vom 1,3 -Verschiebungsprodukt 248 ableiten würde, scheidet aufgrund der NMR-Daten aus.



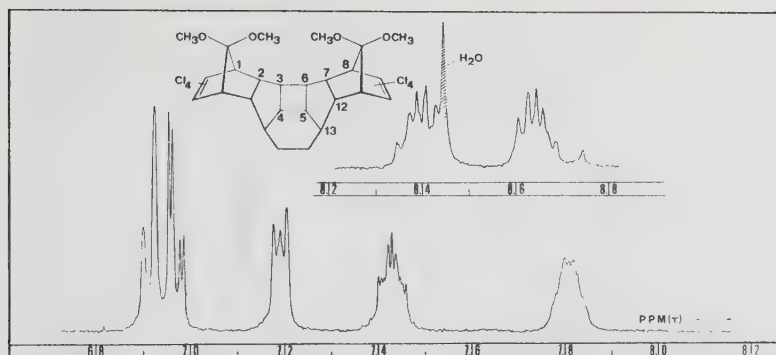


Abb. 61 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 246 in CDCl_3

$\tau = 6.37$	s,	2	($-\text{OCH}_3$)	$\tau = 7.43$	m,	4(5) -H
6.49	s,	2	($-\text{OCH}_3$)	7.81	m,	13(16)-H
6.91	d,	2(7)	-H	8.40	m,	14(15)-H
6.97	dd,	12(17)	-H	8.64	m,	14'(15') -H
7.19	m,	3(6)	-H			

$$J_{2,17} = J_{7,12} = 9 \text{ Hz}, \quad J_{12,13} = J_{16,17} = 3 \text{ Hz}, \quad J_{2,3} = J_{6,7} = 0 \text{ Hz}.$$

Die beiden Signale für die Methoxygruppen sind nicht abgebildet.

Zu klären war die Minimaltemperatur für die Cope-Umlagerung auch bei Temperaturen unterhalb 140°C . Eine im NMR-Röhrchen in D_6 -Benzol auf ca. 100°C erhitzte Probe war nach 16 h vollständig und nahezu einheitlich zu 247 umgesetzt. Außer einem olefinischen Nebenprodukt (248 ?, ca. 10 %), wurden noch geringfügig Polymere gebildet.

In CHCl_3 oder CCl_4 bei ca. 70°C wird die Cope-Umlagerung zugunsten starker Polymerbildung zurückgedrängt.

Das 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 62) beweist eindeutig die Struktur des "Cope-Produktes" 247. Charakteristisch ist das AB-Spektrum für die Olefinprotonen 4(5,10,11) -H.

Die Ursachen für die unterschiedliche Bereitschaft von 42 und 43 zur Cope-Umlagerung sind wohl weniger elektronische als vielmehr sterische Faktoren. Dabei dürfte die durch die Ethanogruppe induzierte Vertwistung des Moleküls - (Ausweichen aus der ekliptischen Stellung innerhalb der Ethanogruppe) - die Cope-Umlagerung begünstigen.

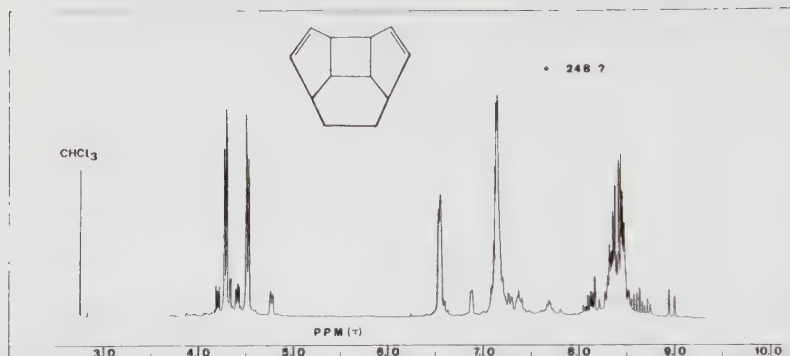


Abb. 62 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 247 in CDCl_3

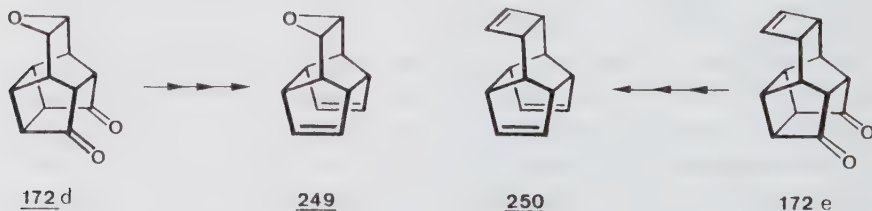
$\tau = 4.22$	d,	5(10) -H	$\tau = 7.15$	m,	1(2,6,9) -H
4.46	d,	4(11) -H	8.26-		
6.53	m,	3(12) -H	8.52	m,	7(8) -H

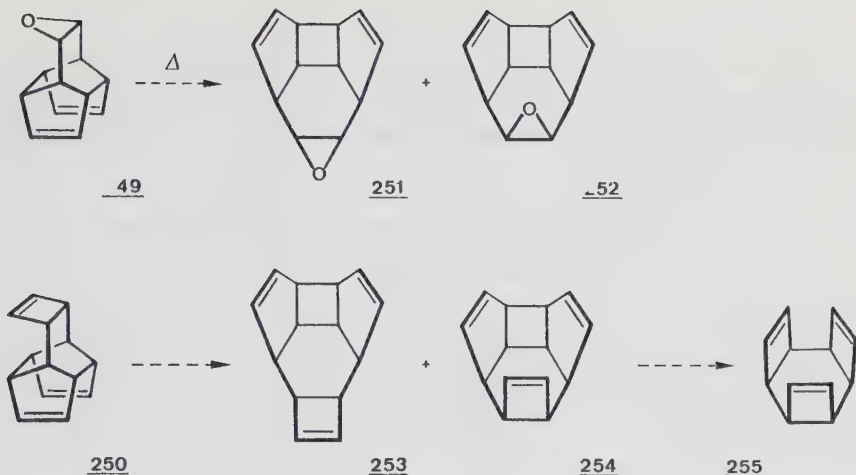
Das Ausbleiben einer $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition ist auf ähnliche Weise zu erklären, wobei durch die "Vertwistung" des Cyclooctenteils die elektronischen Wechselwirkungen zwischen π - und e_s -Walshorbitalen beeinträchtigt wird (s. Kap. 3.5).

Ausblick:

Sollte die Cope-Umlagerung z.B. auch bei den möglicherweise leicht aus Cyclooctatetraen bzw. Oxepin über die Dione 172d und 172e zugänglichen Verbindungen 249 bzw. 250 stattfinden, ergäbe sich damit ein eleganter Zugang zu cis- und trans-Tetrahomobenzolderivaten wie 251, 252, 253 und 254.

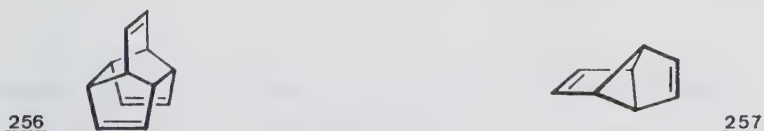
Auch sollte es möglich sein, durch Ringverengungsmethoden aus 254, das photochemisch, PE-spektroskopisch und bezüglich seines Thermolyseverhaltens interessante $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ -Trien 255 zu synthetisieren.





3.1.4 Darstellung von 172 d - Ausblick

Aus einigem Interesse wird das zu 43 analoge Trien 256 erstrebenswert. Zum Beispiel bietet sich ein Vergleich der beiden 1,5 -Diene 256 und 257 an, da in beiden Fällen eine orthogonale Anordnung der CC-Doppelbindungen (vgl. Falttafel I) gegeben ist. Auch wäre gegenüber 43 eventuell eine Umverteilung von "through space"- und "through bond" -Anteilen der Wechselwirkung zu erwarten.



Als Einstieg in die Synthese des Triens 256 bzw. seiner Vorläufer benötigt man einen C_6 -Baustein mit einer zur CC-Doppelbindung abbaubaren funktionellen Gruppe. Hierfür in Frage käme das relativ gut zugängliche Oxepin, von dem bekannt ist, daß es glatt mit MSA und ADM reagiert ⁽¹⁹⁹⁾. Als zweiter C_6 -Baustein könnte p-Benzochinon fungieren, welches mit Oxepin/Benzoloxid eine (4 + 2) -Addition eingehen sollte, wenngleich Cycloheptatrien (reaktive, allylische Methylengruppe) mit p-Benzochinon nur sehr schlechte Ausbeuten an (4 + 2) -Addukten liefert. Hauptprodukte sind Substitutionsprodukte

des Cycloheptatriens mit dem Chinon (200).

Bringt man Oxepin 258 und p-Benzochinon 259 im Überschuß bei Raumtemperatur zur Reaktion, so isoliert man nach achttägigem Stehen und Absublimieren von überschüssigem Chinon das gewünschte Addukt in 83 % Ausbeute.

Ein scharfes Singulett ($\tau = 3.40$) sowie ein für das [3.2.2.0]-hepten-System typische Olefinmultipllett ($\tau = 4.22$) sind struktursichernde $^1\text{H-NMR}$ -Merkmale (s. Abb. 63).

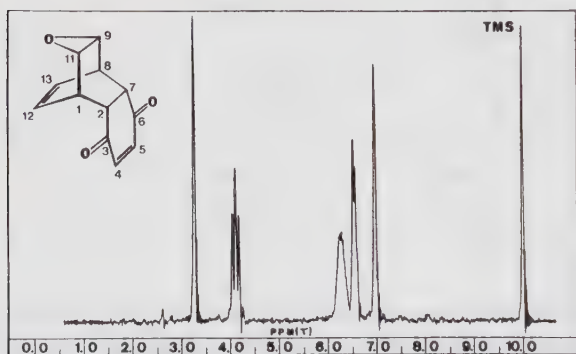
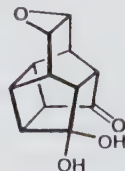


Abb. 63 60 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 171d in CDCl_3

$\tau = 3.23$	s,	4(5) -H	$\tau = 6.55$	m,	9(11) -H
4.10	m,	12(13)-H	6.96	m,	2(7) -H
6.27	m,	1(8) -H			

Die triplettensensibilisierte Photolyse von 171d in Essigester/Aceton (9 : 1) führt in nahezu quantitativer Ausbeute zu einem aus der Lösung als feinkristalliner Niederschlag ausfallenden, in allen gängigen Lösungsmitteln schwer löslichen Produkt, bei dem es sich um das Hydrat des Photoproduktes handelt. Es war in destillierten, aber nicht absolut wasserfreien Lösungsmitteln belichtet worden. Durch Sublimation (160 °C, 20 Torr) wird 172d frei erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ - (s. Abb. 64 u. 65) sowie Analysen- und IR-Daten sichern die Strukturen von 172d und 260 (nicht 261). Schon nach wenigen Tagen Stehen an der Luft hat das "freie" Dion Luftfeuchtigkeit zu 260 addiert.



261

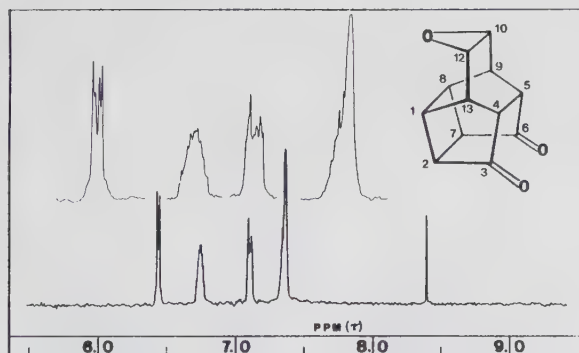
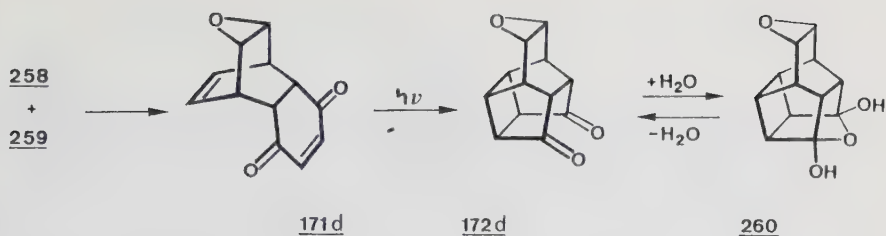


Abb. 64 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 172d in CDCl_3

$\tau = 6.43$	m,	10(12) -H	$\tau = 7.10$	m,	1(8) -H
6.74	m,	9(13) -H	7.31-7.39	m,	2(4,5,7) -H

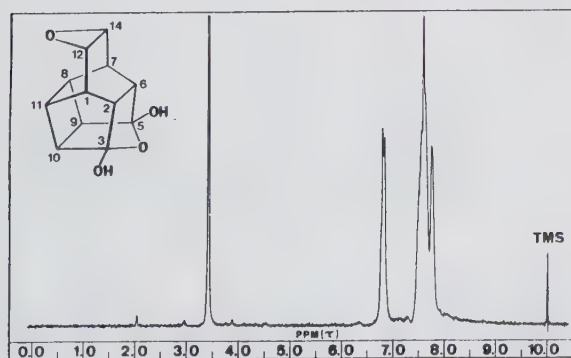


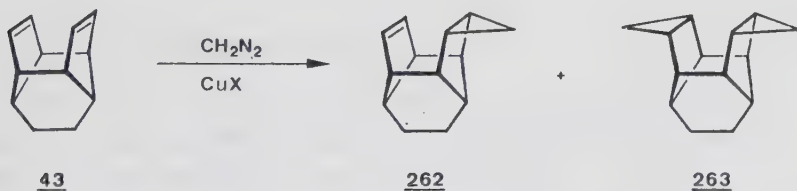
Abb. 65 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 260 in $\text{D}_6\text{-DMSO}$

$\tau = 3.40$	s,	2 (-OH)	$\tau = 7.40\text{--}7.70$	mc,	1(7,8,9,10,11) -H
6.80	m,	12(14) -H	7.77	m,	2(6) -H

3.2 Homologisierung von 43

Aufgrund günstigerer stereoelektronischer Voraussetzungen in 43 gegenüber 42 (kürzerer TA-Abstand, größerer Interorbitalwinkel, siehe Kap. 3.8) sollte die ebenfalls angestrebte $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloadition des Homodiens 262 vergleichsweise bessere Ausbeuten liefern als die Reaktion 175 $\rightarrow$ 183.

Die Homologisierung von 43 wurde in Anlehnung an diejenige von 42 und 44 durchgeführt. Wie dort ist die Zweitcyclopropanierung auch bei tieferen Temperaturen (-30°C) nicht zu vermeiden, sodaß eine Abtrennung des Homodiens 262 vom Bishomodien 263 mittels Säulenchromatographie ($\text{Al}_2\text{O}_3/20\% \text{AgNO}_3$) erforderlich wird, welche jedoch nur Anreicherung (jeweils ca. 90 %) der beiden Komponenten gestattet.



Nur durch präparative GC wurden die beiden Kohlenwasserstoffe analysenrein und kristallin erhalten. Die Strukturen sind wie üblich durch ^1H -NMR-Spektren (s. Abb. 66 u. 67) gesichert. Die Zuordnung erfolgt in Anlehnung an die von 175 bzw. 176.

Die Spektren von 262 und 263 sind denen der niederen Homologen 175 und 176 sehr ähnlich (vgl. Tab. VI, Seite 130a). Der Einfluß der Ethanobrücke auf die geometrischen Veränderungen in 175 und 176 gegenüber 262 und 263 spiegelt sich wider in den beträchtlichen $\Delta\delta$ -Werten der Brückenkopfprotonen :

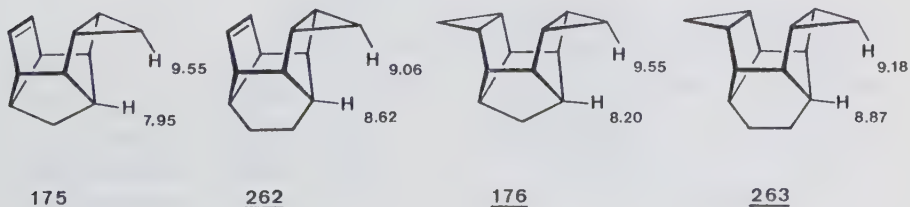




Abb. 66 180 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **262** in CDCl_3

$\tau = 3.78$ m, 7(8) -H	$\tau = 8.35$ m, 11(12) -H
7.65 m, 6(9) -H	8.62 m, 13 - H
8.02 m, 10 - H	8.98-9.14 mc, 2(4) -H und 3en -H
8.15 dd, 1(5) -H	9.51 td, 3ex -H
$J_{1,9} = J_{5,6} = 8 \text{ Hz}$,	$J_{1,13} = J_{5,13} = 3 \text{ Hz}$,
$J_{2,3\text{ex}} = J_{4,3\text{ex}} = 7.5 \text{ Hz}$,	$J_{2,3\text{en}} = J_{4,3\text{en}} = 3.5 \text{ Hz}$,
$J_{3\text{ex},3\text{en}} = 5.5 \text{ Hz}$	

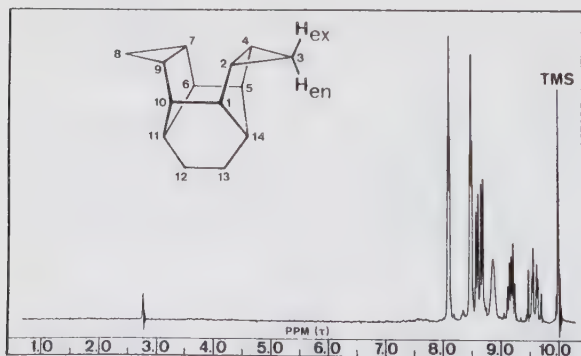


Abb. 67 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **263** in CDCl_3

$\tau = 8.08$ m, 1(5,6,10) -H	$\tau = 8.87$ m, 11(14) -H
8.50 m, 12(13) -H	9.18 td, 3en(8en) -H
8.63 dd, 2(4,7,9) -H	9.60 td, 3ex(8ex) -H

$$J_{2,3\text{ex}} = J_{4,3\text{ex}} = 7.5 \text{ Hz},$$

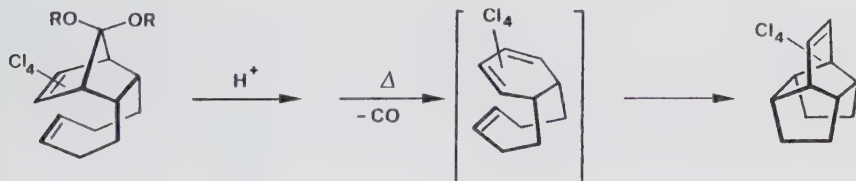
$$J_{2,3\text{en}} = J_{4,3\text{en}} = 3.5 \text{ Hz},$$

$$J_{3\text{en},3\text{ex}} = 5.5 \text{ Hz}.$$

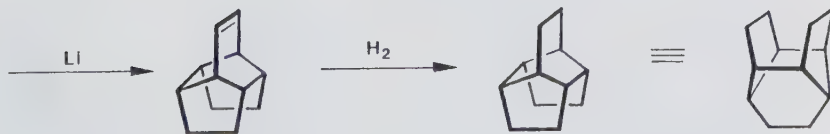
Dabei werden durch die Ethanobrücke die genannten Protonen jeweils stärker in die diamagnetischen Anisotropiebereiche von CC-Doppelbindung bzw. Cyclopropanring gedrängt, was zu Effekten von jeweils ca. 0.8 ppm bzw. ca. 0.6 ppm führt. Ebenfalls bemerkenswert ist die durch den selben Effekt der Ethanobrücke verursachte stärkere Van der Waals -Wechselwirkung zwischen den $3_{\text{en}}(8_{\text{en}})$ -Protonen und den $11(14)$ -Brückenkopfprotonen, was eine Tieffeldverschiebung von ca. 0.4 ppm mit sich bringt. Im Vergleich dazu werden die endoständigen Cyclopropanprotonen von 48 wie in 175 bei $\tau = 9.55$ und die von nicht beeinflusstem Cyclopropan selbst bei $\tau = 9.78$ registriert.

3.3 Hydrierung von 43

Zur Ermittlung der bei der PE-Analyse von 43 und 262 benötigten Basisorbitale war wie im Falle von 42 und 44 die Dihydroverbindung 264 erforderlich (siehe Kap. 3.9).



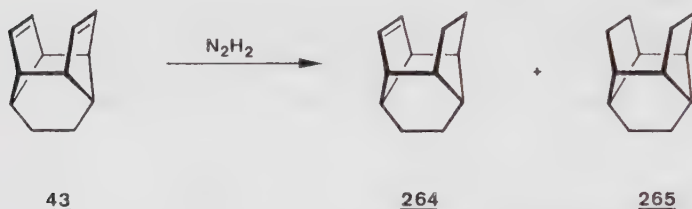
266 R = CH₃



265

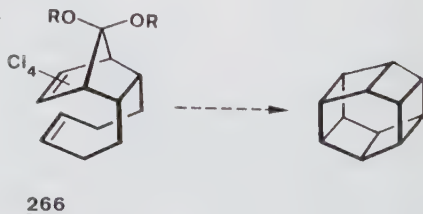
Tetrahydro-ethano-hypostrophen 265 wurde bereits auf unabhängigem Wege wie gezeigt dargestellt (vgl. Kap. 2.5.2), jedoch spektroskopisch nicht charakterisiert (183) $\neq$.

Durch Hydrierung von 43 mit Diimin, welches aus Azodicarbonsäuredikaliumsalz und Eisessig erzeugt wurde, erhielten wir ein Gemisch von Dihydro- 264 und Tetrahydroverbindung 265, welche durch präparative Gaschromatographie als kristalline Festkörper isoliert werden konnten.



Der Schmelzpunkt der Tetrahydroverbindung 265 war der Literaturwert. Abb. 68 zeigt das 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 264, in welchem die 1(4,5,8) -Protonen als strukturtypisches AB -Spektrum ($J_{AB} = 9$ Hz) erscheinen. Abb. 69 zeigt das 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum der Tetrahydroverbindung 265, für welche die Zuordnung auf dem Entkopplungsexperiment bei $\tau = 7.97$ beruht. Im Fall von 265 liegen die Brückenkopfprotonen 9 -H und 12 -H unter den beiden Signalen der zwei Ethanogruppen. Auffällig ist die hohe Lage der beiden Brückenkopfprotonen 9(12) -H ($\tau = 8.90$) in 265, die in 283 (siehe Kap. 3.5) mit $\tau = 9.02$ sogar noch übertroffen wird.

$\neq$ Zur Verwendung von 266 als Ausgangsprodukt einer Hexaprisman-Synthese siehe Mitarbeiterprotokoll von P. Becker, 1977, Universität Freiburg. Weiterführende eigene Arbeiten in dieser Richtung wurden nach Publikation eines identischen Syntheseweges durch P. Eaton eingestellt (198).



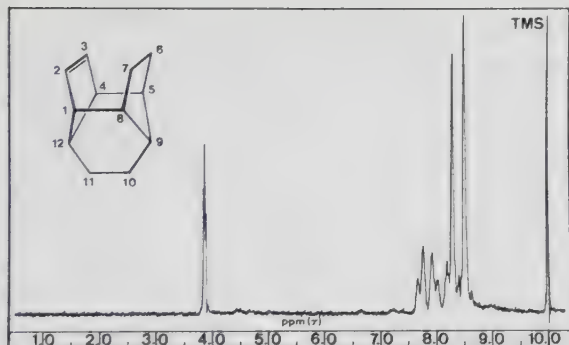


Abb. 68 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 264 in CCl_4

$\tau = 3.87$	m,	2(3) -H	$\tau = 8.13-$		
7.70	d,	1(4) -H	8.40	m,	10(11,12) -H
7.97	d,	5(8) -H	8.40-		
			8.63	m,	6(7,9) -H
$J_{1,8} = J_{4,5} = 9 \text{ Hz}$					

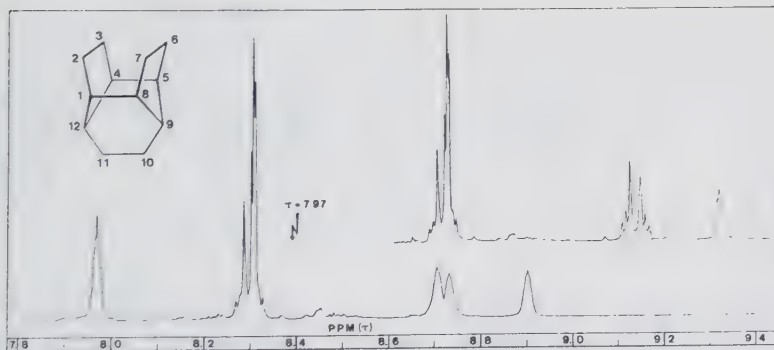


Abb. 69 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 265 in CDCl_3

$\tau = 7.97$	m,	1(4,5,8) -H	$\tau = 8.68-$		
8.26-			8.74	m,	2(3,6,7)ex -H
8.33	mc,	2(3,6,7)en -H	8.90	m,	9(12) -H
		und 10(11) -H			

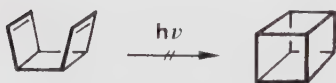
$$J_{2\text{en},2\text{ex}} = J_{3\text{en},3\text{ex}} = 8 \text{ Hz}$$

3.4 Photolyse von 43

Über die Photochemie von 1,5 -COD ist wenig bekannt ⁽²⁰¹⁾. Die große Flexibilität des Gerüsts und der große Abstand in der "Twist-boat" -Konformation dürften eine intramolekulare Photoreaktion aufgrund mangelnder "through space" -Wechselwirkung zum Tricyclo-[4.2.0]octan verhindern.



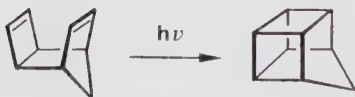
Bei den nachstehend syn-fixierten 1,5-Cyclooctadienabkömmlingen ist die $(2\pi + 2\pi)$ -Photocycloaddition in einigen Fällen beobachtet wor-



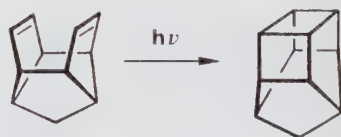
36



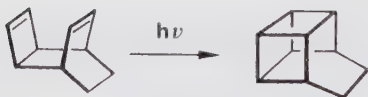
38 (156)



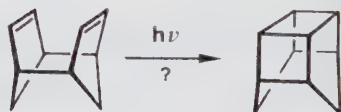
40



42 (158)



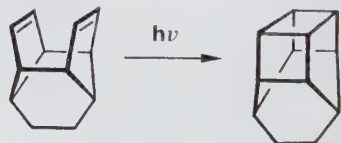
165



166



167 (198)

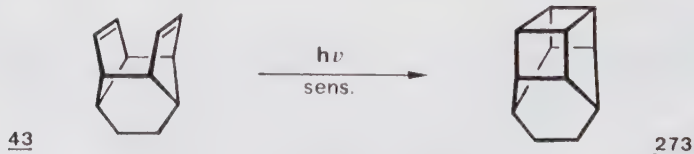


43

Tatsächlich ist der PE-spektroskopisch bestimmte "through bond" - Anteil an der Gesamtwechselwirkung nur klein, während der "through space" -Parameter zu 0.30 eV bestimmt wurde, der damit gegenüber 42 um 0.1 eV größer, gegenüber Norbornadien 6 jedoch um 0.1 eV kleiner ist.

Auch die geometrischen Voraussetzungen (Abstand und Interorbitalwinkel) sind in Übereinstimmung mit dem PE-spektroskopisch bestimmten β -Parameter vorteilhafter als in 38 und 42, doch verliert das Molekül durch die Ethanobrücke etwas an Starrheit (s. Kap. 3.8). Die $(2\pi + 2\pi)$ -Photocycloadditionen sind zwar im allgemeinen weit weniger von der relativen Anordnung der beteiligten Orbitale abhängig als die analoge $(2\pi + 2\sigma)$ -Cycloaddition, da dort der mit seinen "Walsh"-Orbitalen beteiligte Cyclopropanring kleinere Koeffizienten hat und zudem die Orbitalenergien von π - und " Δ -Walsh"-Orbitalen stärker differieren. Andererseits stimmt die Tatsache skeptisch, daß die sich von 43 ableitende Tribenzoverbindung 110, anders als 90, keine $(6\pi + 6\pi)$ -Photocycloaddition eingeht, obwohl der Abstand der reagierenden Zentren in 110 mit 2.72 Å um 0.32 Å geringer ist als in 90 (siehe Kap. 1.6.1 und 1.8)

Wie wird sich deshalb 43 bei photochemischer Anregung verhalten? Wir wählten zwei Sensibilisatoren mit stark unterschiedlicher Triplettenenergie, Aceton (80 kcal) und Xanthon (70 kcal) die auch eine bessere Abtrennung von dem zu erwartenden, leichtflüchtigen, unpolaren $C_{12}H_{14}$ -Kohlenwasserstoff ermöglichen sollten. In beiden Fällen findet die $(2\pi + 2\pi)$ -Photocycloaddition zu 273 statt. Zur präparativen Herstellung vorteilhaft ist Xanthon (73 %).



Das Photoprodukt hat laut ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 70) C_{2v} -Symmetrie.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls die zu erwartenden 4 Signale. Zur Diskussion der ^{13}C -Daten in gespannten, polycyclischen Kohlenwasserstoffen siehe folgendes Kapitel.

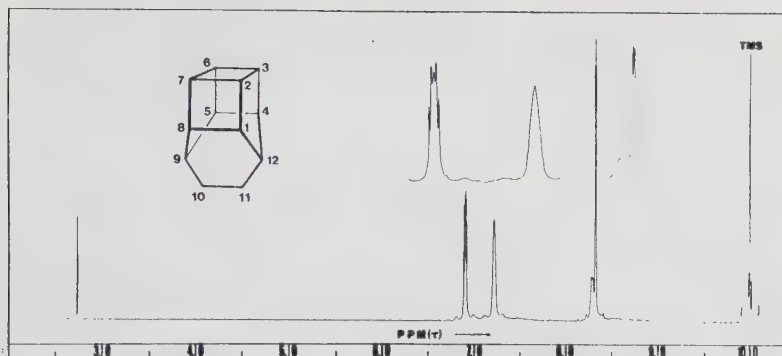
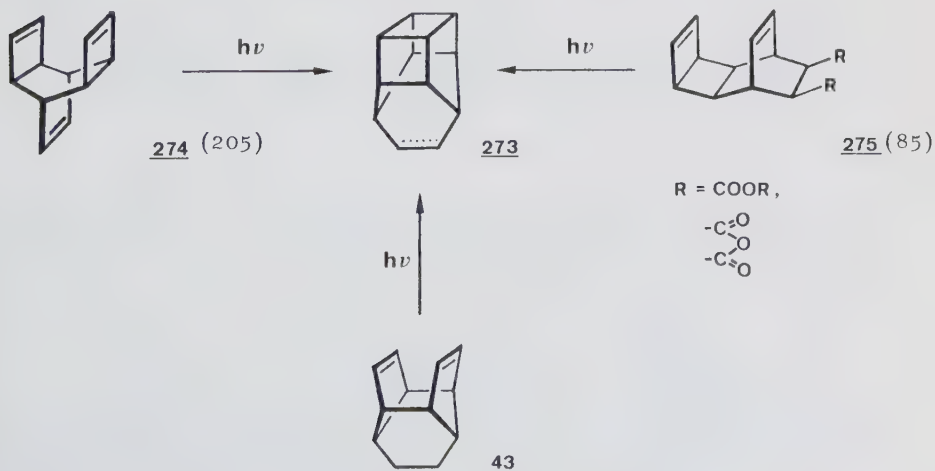


Abb. 70 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 273 in CDCl_3

$\tau = 6.90$ m, 2(3,6,7) -H $\tau = 8.28$ m, 9(12) -H
 7.20 m, 1(4,5,8) -H 8.32 m, 10(11) -H

Somit stehen für die Darstellung des polycyclischen Systems 273 drei photochemische Synthesen zur Verfügung, wobei die von 274 und 275 ausgehenden Varianten die besseren Ausbeuten liefern. Allerdings haben beide Ausgangsprodukte den Nachteil, daß sie über ebenfalls 6 Stufen (im Fall von 275 über Basketen) aus dem teuren Cyclooctatetraen hergestellt werden müssen. Ein quantitativer Ver-



gleich der Ausbeuten ist nicht möglich, da teilweise Ausbeuteangaben fehlen. Dennoch läßt sich abschätzen, daß unser Weg aufgrund der einfacheren Syntheseschritte und des billigeren Cyclohexadien-1,3 vorteilhafter ist.

3.4.1 Versuche zur Ag^+ -katalysierten Isomerisierung von 273

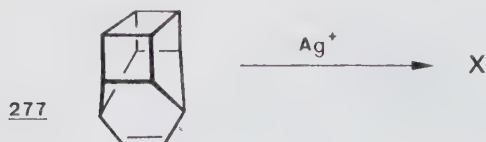
Metallkatalysierte Isomerisierungen polycyclischer, gespannter Kohlenwasserstoffe sind im Laufe der letzten Jahre intensiv untersucht worden (206). Besonders ausgezeichnet haben sich hinsichtlich unterschiedlicher Reaktionsabläufe Rh-I-Komplexe und Ag^+ -Salze. So wird z.B. Basketen 276 durch Rh-I-Komplexe in den "Nenitzescu"-Kohlenwasserstoff umgewandelt während die Reaktion mit Ag^+ -Salzen zu Snouten 54 führt (207).

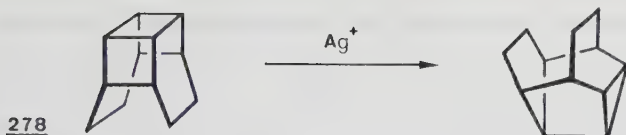


Vom strukturähnlichen $(\text{CH})_{12}$ -Kohlenwasserstoff 277 wurde berichtet, daß er mit AgBF_4 in CHCl_3 eine Isomerisierung eingehen würde, doch wurde kein Strukturvorschlag des Isomerisierungsproduktes angegeben (205) $\neq$.

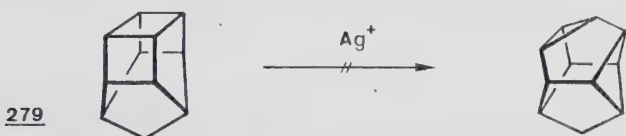
Auch beim gesättigten Kohlenwasserstoff 278 wird eine Ag^+ -katalysierte Isomerisierung beobachtet (198).

$\neq$ Nach einer persönlichen Mitteilung von Prof.Dr. J. Daub, Universität Regensburg, konnte für das Isomerisierungsprodukt noch keine eindeutige Struktur gefunden werden.





Umso erstaunlicher scheint es, daß Homopentaprisman 279 gegenüber Ag^+ -Salzen stabil ist, obwohl die Gesamtspannung eher noch etwas größer sein sollte als in 278 (158a).



Als Maß für die Spannung und somit für den p-Charakter der reaktiven Cyclobutan-Walsh-Orbitale in diesen Polycyclen wurde die ^{13}C -H-Kopplung herangezogen (158a) (siehe Tabelle VIII).

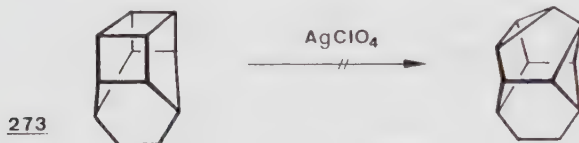
Tabelle VIII

Verbdg.	<u>37</u>	<u>279</u>	<u>273</u>	<u>280</u>	<u>278</u>
		A  B 			
$J_{\text{C}^{13}-\text{H}_\text{A}}$	155	149	150	151	143
$J_{\text{C}^{13}-\text{H}_\text{B}}$		146	141	140	136
δ_A	47.3	42.6	43.8	41.8	33.6
δ_B		49.0	43.1	39.4	31.3
Literatur	(208,285)	(158 a)	(185)	(209)	(198)

Der erhöhte p-Charakter und damit erhöhte Reaktivität gegenüber Ag^+ in 279 gegenüber 278 widerspricht allerdings den Tatsachen.

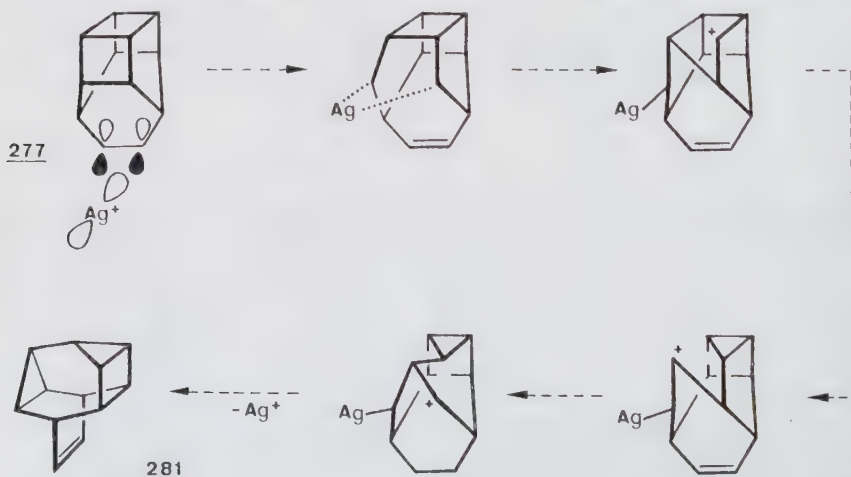
Wie verhält sich 273 ($J_{\text{C}^{13}\text{-H}} = 150 \text{ Hz}$) bei einer Ag^+ -katalysierten Reaktion?

Bei der Einwirkung von AgClO_4 in Benzol bei Raumtemperatur findet man anders als bei 277 keine Reaktion. Selbst nach 72 h bei 80°C isoliert man nur Ausgangsprodukt 273 neben etwas Polymeren.

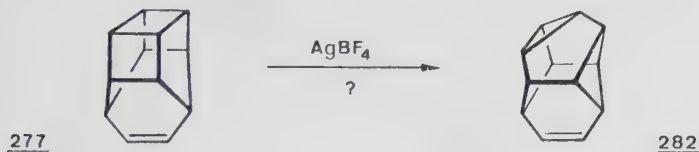


Es erscheint demnach fraglich, ob die ^{13}C -H-Kopplung ein geeignetes Maß zur Feststellung einer Reaktivitätsbeziehung zwischen π -Charakter in Cyclobutan- bzw. Cyclopropan-Walsh-Orbitalen und Metallionen wie z.B. Ag^+ ist.

Daß 277 jedoch mit AgBF_4 in CHCl_3 schon bei Raumtemperatur reagiert, könnte an einer primären π -Komplexierung an der in 273 nicht vorhandenen CC-Doppelbindung liegen, aus der eine sekundäre σ -Komplexierung induziert wird, die dann zum bisher nicht aufgeklärten Reaktionsprodukt X führt (siehe Fußnote S. 163) welches nach folgendem Mechanismus zu 281 führen würde (vgl. Kap. 5).

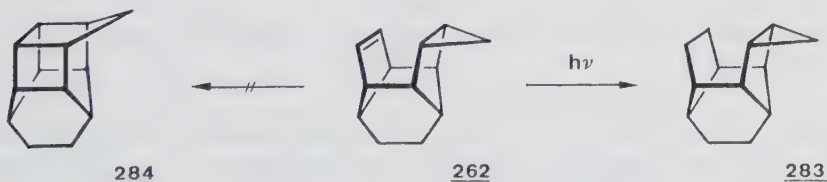


Doch nach EATON (158) sollte Ag^+ am zentralen Cyclobutanring des 4.2.0-Systems in 273 bzw. 277 angreifen, was es offensichtlich zumindest in 273 nicht tut. Der Eaton-Mechanismus würde bei 277 zu 282 führen.



3.5 Photolyse des Homodiens 262

262 wurde unter den für 48 und 175 angewandten Bedingungen belichtet. Anders als in den genannten Fällen konnte in drei Ansätzen GC-analytisch und NMR-spektroskopisch nur die Bildung eines neuen Produktes beobachtet werden, bei welchem es sich laut ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 71) zweifelsfrei um das Photohydrierungsprodukt 283 handelt. Das $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloadditionsprodukt 284 konnte in keiner der durch präparative Gaschromatographie isolierten Fraktionen nachgewiesen werden.



Neben geringen Mengen Ausgangsprodukt und Bishomodien 263 konnte noch ein weiteres Nebenprodukt (ca. 1%) isoliert werden, dessen NMR-Spektrum aufgrund noch vorhandener Cyclopropan-Signale nicht mit Struktur 284 vereinbar ist. Substanzmangel ließ bisher eine weitere Charakterisierung nicht zu.

Auffallend im ^1H -NMR-Spektrum von 283 ist die extrem hohe Lage des im diamagnetischen Anisotropiebereich des Cyclopropanringes liegenden Brückenkopfprotons 13 -H ($\tau = 9.03$), welches somit bei höherem

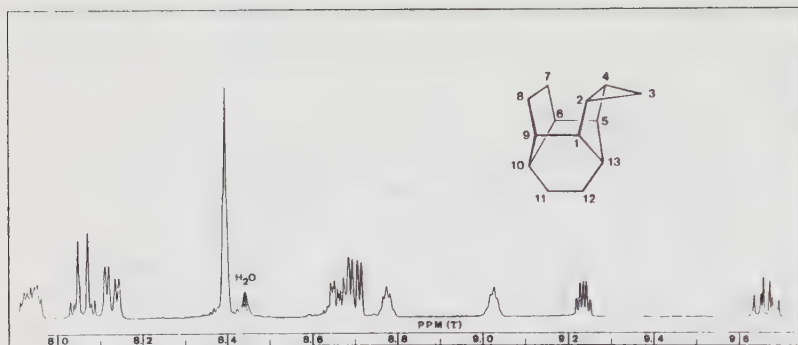


Abb. 71 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **283** in CDCl_3

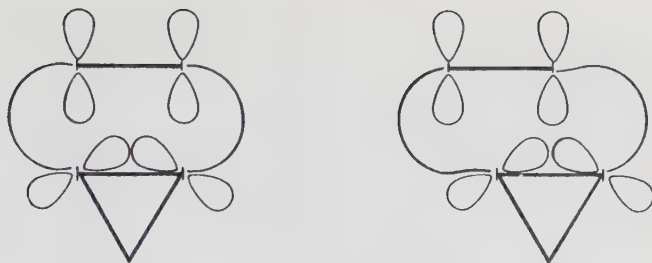
$\tau = 7.91-$			$\tau = 8.70$	dd,	2(4) -H
7.97	m,	6(9) -H	8.78	m,	10 - H
8.06	m,	7(8)en-H	9.03	m,	13 - H
8.13	dd,	1(5) -H	9.23	td,	3en -H
8.40	m,	11(12)-H	9.66	td,	3ex -H
8.63-					
8.68	m,	7(8)ex-H			

$$J_{1,9} = J_{5,6} = 9 \text{ Hz} \quad J_{2,3\text{ex}} = J_{4,3\text{ex}} = 7.5 \text{ Hz}$$

$$J_{2,3\text{en}} = J_{4,3\text{en}} = 3.5 \text{ Hz} \quad J_{3\text{ex},3\text{en}} = 5.5 \text{ Hz}$$

Feld registriert wird als die Methincyclopropanprotonen 2(4) -H ($\tau = 8.70$).

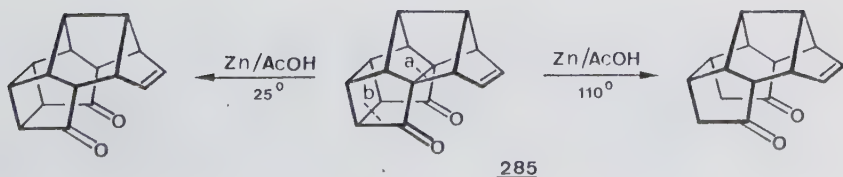
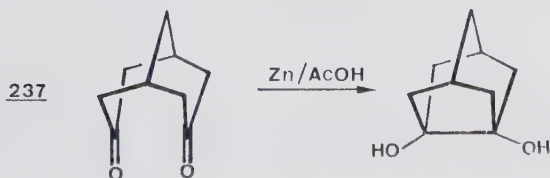
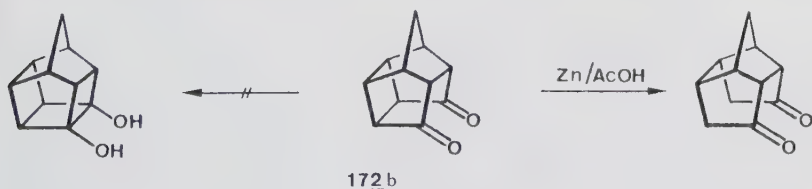
Für das Ausbleiben der $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition in **262** bietet sich eine Erklärung, wie sie für die unterschiedliche Bereitschaft von **42** und **43** zur Cope-Umlagerung (vgl. Kap. 3.1.3) bemüht worden war. Die durch die Ethanobrücke induzierte "Vertwistung" des Cyclooctan-Gerüsts bedingt, wie aus Molekülmodellen ersichtlich, eine "Parallelverschiebung" von CC-Doppelbindung und Cyclopropanring, so daß die ohnehin verringerte Überlappung - gegenüber **43** - die stereo-elektronische Situation weiter verschlechtert. Dies spiegelt sich jedoch nicht in den PE-spektroskopisch ermittelten Wechselwirkungsparametern β von **175** (-0.30 eV) und **262** (-0.30 eV) wider (vgl. Kap. 3.9).



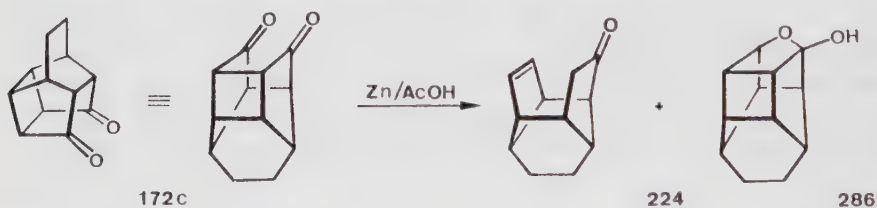
3.6 Alternativsynthesen für 43

3.6.1 Reduktion des Dions 172 c mit Zn/Eisessig

Auf der Suche nach einer besseren Synthese für 43 gingen wir von der Überlegung aus, zuerst die Cyclobutanbindung zu spalten, so daß keine gesättigten Kohlenwasserstoffe vom Typ des Bishomotwistans mehr entstehen konnten. Für das Dion 172 b war schon eine geeignete Methode dieser Art bekannt ⁽²¹⁰⁾, und so lag es nahe, auch das Dion



172 c diesen Reaktionsbedingungen zu unterwerfen. Gleichartige Bedingungen führten bei der Reduktion des polycyclischen Dions 285 je nach Temperaturbereich entweder nur zur Spaltung der Bindung **a** oder bei 110 °C zur gleichzeitigen reduktiven Spaltung von beiden Bindungen **a** und **b** (211). Dagegen geht 237 glatt die Pinakolreaktion ein (212). Bringt man Dion 172c bei verschiedenen Temperaturen (25 - 110 °C) mit verschiedenen stöchiometrischen Mengen Zn-Pulver in Eisessig zur Reaktion, so findet man in variablen Anteilen immer zwei Produkte, deren R_F -Werte (0.5 und 0.2 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4 = 1 : 1$) sich stark unterscheiden. Ein drittes Nebenprodukt (3 - 5%) konnte noch nicht identifiziert werden. Laut IR- und NMR-Spektren sowie Analysendaten handelt es sich bei dem Produkt mit dem größeren R_F -Wert um ein gesättigtes Keton des Typs 224 $\neq$, und dem mit R_F -Wert 0.2 um das Hemiketal 286 (siehe 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 286, Exp. Teil, Abb. 166).



Die Kopplungskonstanten von 224 sind denen im Homohypostrophen-Gerüst sehr ähnlich. Insbesondere sind die Kopplungen $J_{1,2}$ und $J_{3,4}$ ähnlich. Allerdings dürften die Kopplungskonstanten in 224 nicht exakt auf die anderen Ethanhypostrophen-Derivate übertragbar sein, denn aufgrund der Methylengruppe in α -Stellung zur Carbonylgruppe ist das Molekül, zusätzlich gefördert durch die Ethanobrücke, in sich "vertwistet".

$\neq$ Strukturgleiche Moleküle bezüglich Anordnung von CC-Doppelbindung und Carbonylgruppe sind (vgl. Kap. 2.6.1)



Dieser Effekt wirkt sich aus auf die Reaktivität der Carbonylgruppe und CC-Doppelbindung wie man im Kap. 3.6.6 noch sehen wird. Diese durch die Ethanogruppe induzierte "Vertwistung" der Cyclooctan-Partialstruktur ist ja möglicherweise auch verantwortlich für die Cope-Umlagerung und Ausbleiben der $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition in 262.

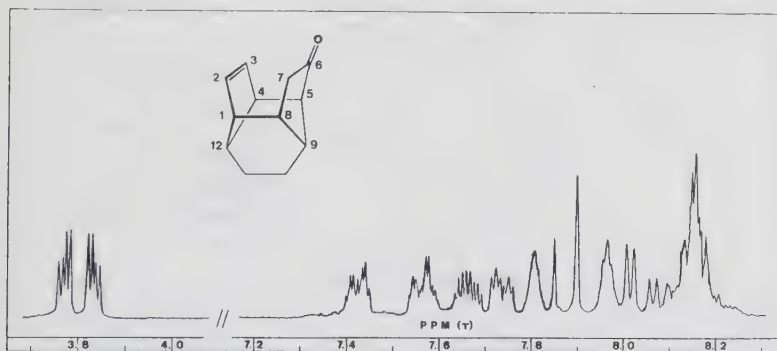
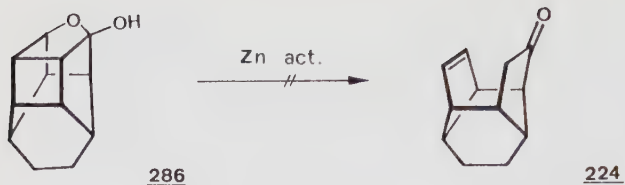


Abb. 72 360 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 224 in CDCl₃

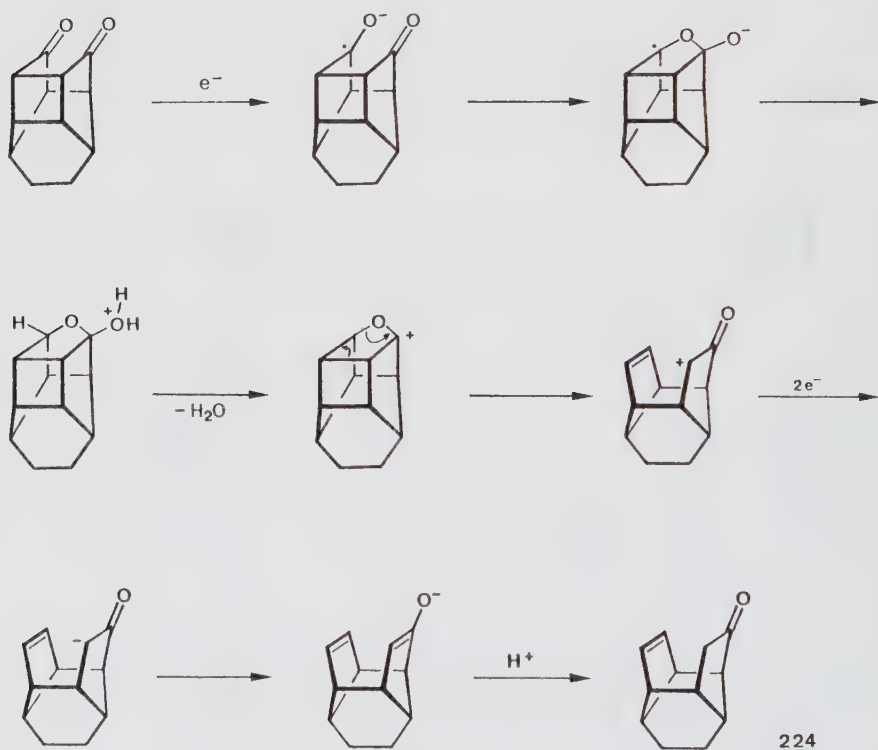
$\tau = 3.77$	dd,	2 - H	$\tau = 7.81$	m,	12 - H
3.83	dd,	3 - H	7.88	d,	7en-H
7.42	m,	4 - H	7.96	m,	9 - H
7.57	m,	1 - H	8.04	dd,	7ex-H
7.66	m,	8 - H	8.10-		
7.73	ddd,	5 - H	8.22		10(11) -H

$$J_{7en,7ex} = 17.5 \text{ Hz}, \quad J_{7ex,8} = 5.5 \text{ Hz}, \quad J_{1,8} = 9 \text{ Hz}.$$

Zum Mechanismus der Enon-Bildung kann vorläufig nur gesagt werden, daß das Hemiketal 286 nicht Zwischenprodukt für 224 ist, denn behandelt man dieses mit Zn in Eisessig unter den selben Bedingungen, so findet man kein 224. Auch durch HCl oder durch Amalgamieren aktiviertes Zn-Pulver überführt das Hemiketal nicht in 224, desgleichen Beimischung geringer Mengen Mineralsäure zum Reaktionsgemisch.

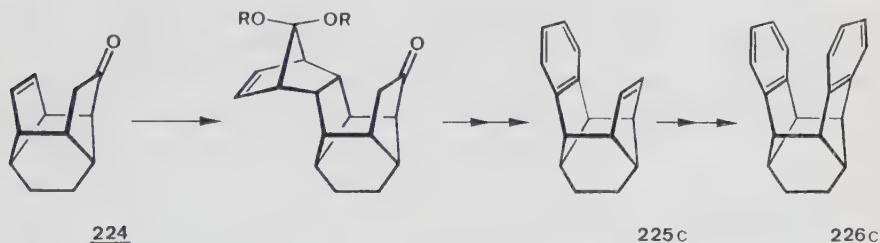


Plausibel ist der nachstehende Mechanismus :

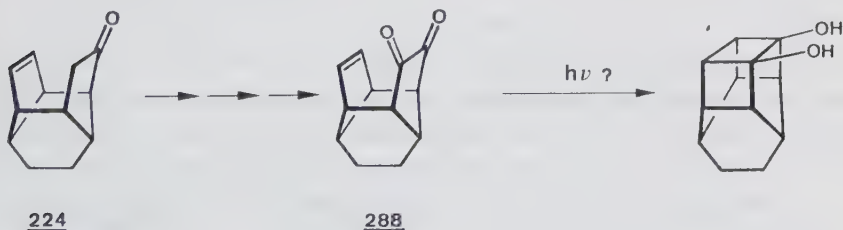


Das somit gut zugängliche 224 kann als Ausgangsprodukt für eine Reihe interessanter Synthesen dienen, von denen hier nur einige kurz angedeutet seien.

Da 43 anders als 42 eine Cope-Umlagerung zu 247 eingeht und deshalb nicht zur Synthese der Bibenzoverbindung 226c geeignet ist, bietet sich die bereits in Kapitel 2.6 kurz skizzierte Alternative über die sukzessive Einführung der beiden Benzolringe wie im Fall von 90 an [≠].



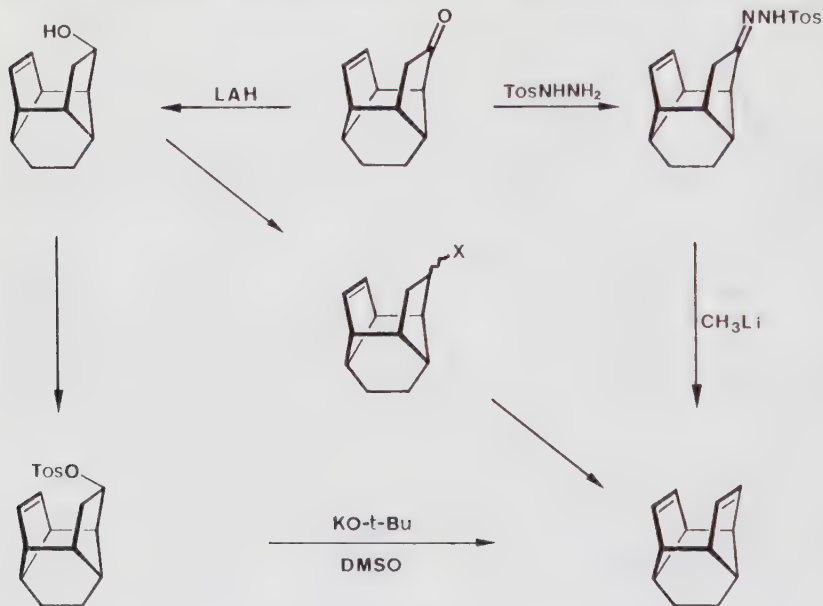
Auch für die photochemische, bisher unbekannte Cycloaddition einer CC-Doppelbindung und einer 1,2-Diketon-Teilstruktur bietet 288 möglicherweise die "idealen" geometrischen Voraussetzungen. Diese Photoreaktion in Gegenwart eines Wasserstoffdonors wie z.B. Isopropanol (vgl. Photopinakol-Reaktion), erscheint nicht ausgeschlossen, zumal zwischen den genannten Partialchromophoren PE-spektroskopisch eine beträchtliche homokonjugative Wechselwirkung möglich ist (213).



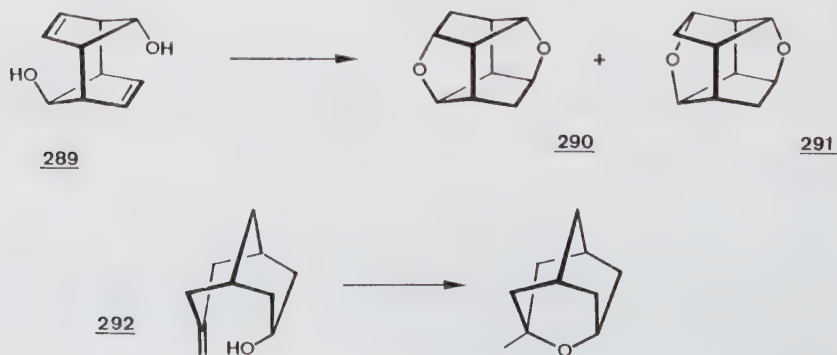
[≠] Ein Diels-Alder-Addukt von 93 an 224 wurde inzwischen hergestellt (siehe Mitarbeiterprotokoll von W.-D. Fessner, Universität Freiburg, 1979).

3.6.2 Alternativsynthesen für 43 aus "Enon" 224

Ausgehend von "Enon" 224 bieten sich nun folgende, in der Reaktionsübersicht dargestellten Möglichkeiten für Alternativsynthesen zu 43.



Auf der Route Alkohol, Halogenid $\rightarrow$ 43 mußte wegen der erhöhten Transannularreaktivität im Ethanohypostrophen-System schon beim ersten Reaktionsschritt mit Schwierigkeiten gerechnet werden, obwohl

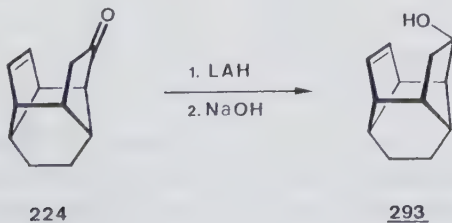


die analoge Reaktion im Hypostrophen-System 223 nach basischer Aufarbeitung (NaOH) des Reaktionsgemisches gelungen ist ^(158a). Andererseits ist vor kurzem berichtet worden, daß das tricyclische, zweifach ungesättigte Diol 289 durch Einwirkung von methanolischem NaOH glatt ein Gemisch der beiden polycyclischen Ether 290 und 291 ergibt ⁽²¹⁴⁾. Ähnlich verhält sich das bicyclische "En-ol" 292 ⁽²¹⁵⁾. Voraussehbar waren solche Transanularreaktionen auch beim zweiten Reaktionsschritt, der Umwandlung des Alkohols in ein Halogenid. Denkbar wäre auch eine Tosylierung des Alkohols mit anschließender Dehydrotosylierung, doch rechneten wir mit sterischer Hinderung der Tosylatbildung an der endständigen OH-Gruppe. Ein anderer Weg, der all diese Komplikationen von vornherein vermeidet, ist die modifizierte Bamford-Stevens-Reaktion. Sie liefert meistens gute Ausbeuten, sowohl bei [2.2.1]- als auch bei [2.2.2]-Systemen die entsprechenden Olefine ⁽²¹⁶⁾.

3.6.2.1 Darstellung des "En-ol's" 293

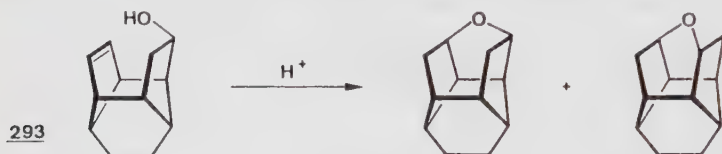
Trotz der absehbaren Schwierigkeiten widmeten wir uns zunächst der Darstellung von 43 über die "En-ol" -Route. Sollte das "En-ol" faßbar sein, bietet sich außer einer Studie zur säure- und/oder basen-katalysierten Etherbildung, auch eine Untersuchung zur elektrophilen Addition an die CC-Doppelbindung in Abhängigkeit von einer benachbarten Carbonylgruppe bzw. OH-Gruppe an (vgl. hierzu Kap. 3.6.4).

Nach konventioneller Durchführung, aber basischer Aufarbeitung der LiAlH_4 -Reduktion von 224 wurde ein kristallines Produkt in 84 % Ausbeute erhalten, dessen spektroskopische Daten und Analyse eindeutig die Struktur des gewünschten "En-ol's" 293 beweisen.



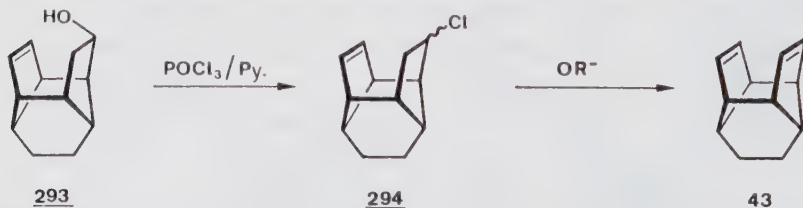
Das ^1H -NMR-Spektrum des "En-ol's" (s. Abb.169 in Exp. Teil) zeigt, wie im Falle des Tosylhydrazons 295, aber im Gegensatz zum Enon 224, ein deutlich separiertes AB -Teilspektrum für die olefinischen Protonen. Außer den zur OH-Gruppe α -ständigen Protonen liegen alle anderen Gerüstprotonen zusammen unter einem komplexen Multipllett, dessen Auflösung durch ein 360 MHz-Spektrum noch aussteht.

Das "En-ol" 293 ist offensichtlich unter den wässrig basischen Bedingungen stabil, setzt man jedoch eine katalytische Menge CF_3COOH zu, so findet sehr schnell eine Reaktion statt, deren Reaktionsprodukte aber noch nicht endgültig geklärt sind. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um die unten erwähnten transanularen Ether.



Dafür sprechen das gleichzeitige Verschwinden der Olefinprotonen im NMR-Spektrum bzw. der OH-Gruppe im IR-Spektrum.

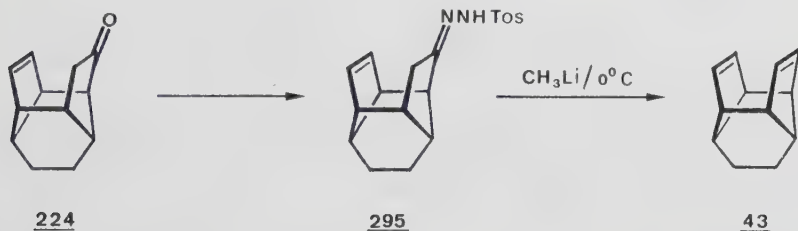
Die Umsetzung von 293 mit POCl_3 in Pyridin führte zu einem komplexen Produktgemisch, aus dessen ^1H -NMR-Spektrum jedoch die Existenz eines Chlorids 294 entnommen werden konnte. Das Produktgemisch wurde nach einfacher chromatographischer Reinigung, ohne jedoch die Trennung der Komponenten erreicht zu haben, mit Kalium-tert.-Butylat in DMSO zur Reaktion gebracht.



Nach zweitägiger Reaktionszeit konnte 43 durch Komplexierung an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AgNO}_3$ und Freisetzen aus dem Komplex (s. Kap. 3.1.2) mit konz. NH_3 -Lösung in einer Ausbeute von ca. 10 % bezogen auf eingesetztes En-ol 293 erhalten werden. Dieser Weg war somit weniger geeignet als der ursprüngliche (172 c $\rightarrow$ 173 c $\rightarrow$ 174 c).

3.6.2.2 Darstellung von 43 über Tosylhydrazon 295

Die Reaktion von 224 mit äquimolaren Mengen Tosylhydrazin in Ethanol ergibt das Tosylhydrazon 295 in 84 % Ausbeute. Das 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 168, s. Exp. Teil, S. 326) zeigt ähnlich wie



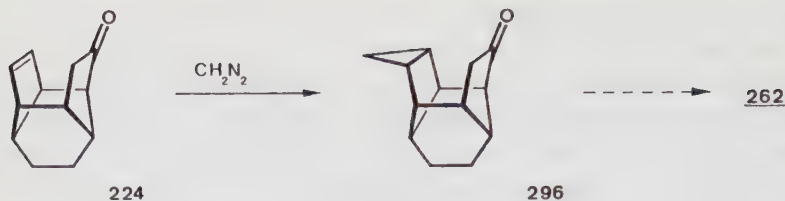
im En-ol 293 ein AB-Spektrum für die Olefinprotonen, sowie das AB-Spektrum der Tosylgruppe, während die Signale der restlichen Gerüstprotonen nicht aufgelöst werden.

Die modifizierte Bamford-Stevens-Reaktion ⁽²¹⁶⁾ mit CH_3Li bei 0°C führt nach einfacher Reinigung (Säulenchromatographie, SiO_2 , n-Pentan) in 55 % Ausbeute zu 43, welches nur unwesentlich durch andere Nebenprodukte (ca. 5 %) verunreinigt war. Damit ist diese Alternativsynthese vorteilhafter als die ursprüngliche. Nicht nur die Ausbeute bei den einzelnen Reaktionsschritten ist besser, auch die präparative Durchführung ist einfacher und weniger zeitaufwendig.

3.6.3 Elektrophile Additionen an 224

Da auch bei Homologisierung von 43 - wie bei 42 und 44 - sowohl das Homodien 262 als auch das Bishomodien 263 entstehen und die für die $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition von 262 erforderliche Abtrennung von 263 gleichfalls aufwendig und verlustreich ist, suchten wir auch in diesem Fall einen Zugang zum Homodien. Als geeignetes Substrat für eine Monoaddition mit anschließender Einführung der CC-Doppelbindung bot sich 224 an.

Doch bei mehrfach modifizierten Versuchen, auch mit großem CH_2N_2 - Überschuß und CuBr war die Bildung des Cyclopropanierungsproduktes



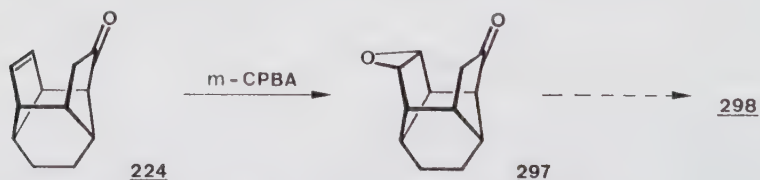
296 nicht nachweisbar.

Diese Reaktionsträgheit gegenüber dem Cu-Carbenoid war nicht vorhersehbar, nachdem 43, mit ähnlich gespannten CC-Doppelbindungen, problemlos zu 262 und 263 reagierte.

So ist eventuell die schon mehrfach diskutierte Vertwistung (s. Kap. 3.6.1 und 3.5) für die auf Seite 170 gezeigte Orbitalanordnung von CC- und CO-Doppelbindung verantwortlich. Aus dieser Orbitalkonstellation könnte eine "transanuläre Desaktivierung" der CC-Doppelbindung durch das stark positiviertete Carbonyl-C-Atom resultieren, was die Reaktivität gegenüber dem Carbenoid schwächen würde. Überraschenderweise läßt sich auch 293 nicht cyclopropanieren.

Bemerkenswert ist auch das Scheitern der Ketalisierung in 224. Zumindest zeigt dieses Reaktionsverhalten, daß der Angriff auf die Carbonylgruppe durch die diskutierte "Vertwistung" behindert ist, denn von 172 c läßt sich ein Monoketal erhalten.

Unproblematisch ist die Oxidation mit m-CPBA.



In guter Ausbeute wurde das Epoxyketon 297 erhalten. Im 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 172, Exp. Teil) erscheinen die zwei Epoxidprotonen als AB-Spektrum, während die übrigen Gerüstprotonen in mehreren komplexen Multipletts zusammenfallen. Das IR-Spektrum zeigt deutlich die beiden charakteristischen Schwingungen der funktionellen Gruppen (1730 und 840 cm^{-1})

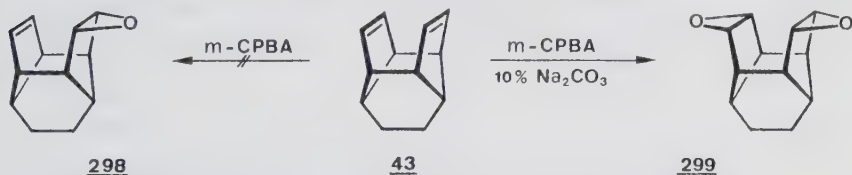
Ausgehend von 297 bieten sich Möglichkeiten zur Synthese des bisher auf direktem Wege der Persäureepoxidation nicht herstellbaren Mono-

epoxids 298, welches in der im folgenden Kapitel gezeigten Reihe von Monoepoxiden die größte TA-Reaktivität besitzen sollte.

3.7 Umsetzung von 43 mit Persäuren und Sulfonylazid

42 ergibt im Gegensatz zu 6 und 44 mit Persäuren stabile Monoepoxide und mit Sulfonylaziden stabile Monoaziridine (vgl. Kap. 2.4). Aufgrund der veränderten geometrischen und stereoelektronischen Verhältnisse in 43 (siehe folgendes Kapitel), waren die zu 42 analogen Umsetzungen mit m-CPBA und Tosylazid von besonderem Interesse. Der TA-Abstand in 43, der mit ca. 2.6 Å sehr nahe an den von 6 (ca. 2.5 Å) heranreicht, ließ gegenüber 42 (ca. 2.8 Å) stark erhöhte TA-Reaktivität erwarten.

Bringt man 43 unter gleichen Bedingungen wie bei 42 mit äquivalenten Mengen m-CPBA in CH_2Cl_2 zur Reaktion, so isoliert man nach üblicher wässriger Aufarbeitung (Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) kein Monoepoxid 298, sondern, wie aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes zu entnehmen ist, nur Folgeprodukte von nicht näher aufgeklärten TA-Reaktionen.



Führt man die Epoxidierung von 43 mit einem Überschuß m-CPBA im gepufferten Zweiphasensystem (10 % wässrige Na_2CO_3 , CH_2Cl_2) durch, so erhält man in guter Ausbeute das Diepoxid 299, dessen ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 73) die C_{2v} -Symmetrie der Struktur reflektiert.

Die in Anlehnung an die Darstellung der beiden Aziridine 202 und 207 durchgeführten Umsetzungen von 43 mit äquivalenten bzw. doppelt molaren Mengen Tosylazid 141 führte nicht unerwartet unter N_2 -Abspaltung zu komplexen Produktgemischen über bisher nicht aufgeklärte Transanular-Reaktionen. Naheliegend sind die im Formelschema wiedergegebenen "cross" - und "parallel" -Transanularcyclisierungen (vgl. Kap. 1.10). Ähnliche TA-Reaktionen dürften im Falle der Epoxidierung von 43 ohne Pufferung ablaufen. Monoaziridin 300 bzw. Bisaziridin 301 konnten NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

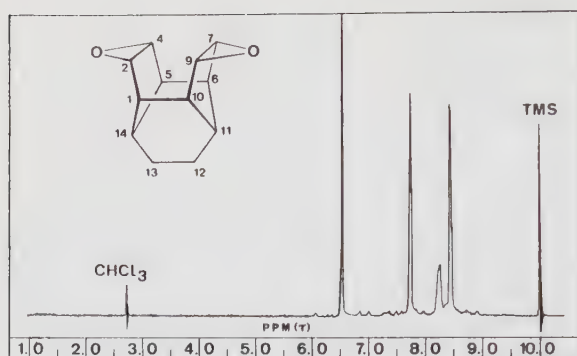
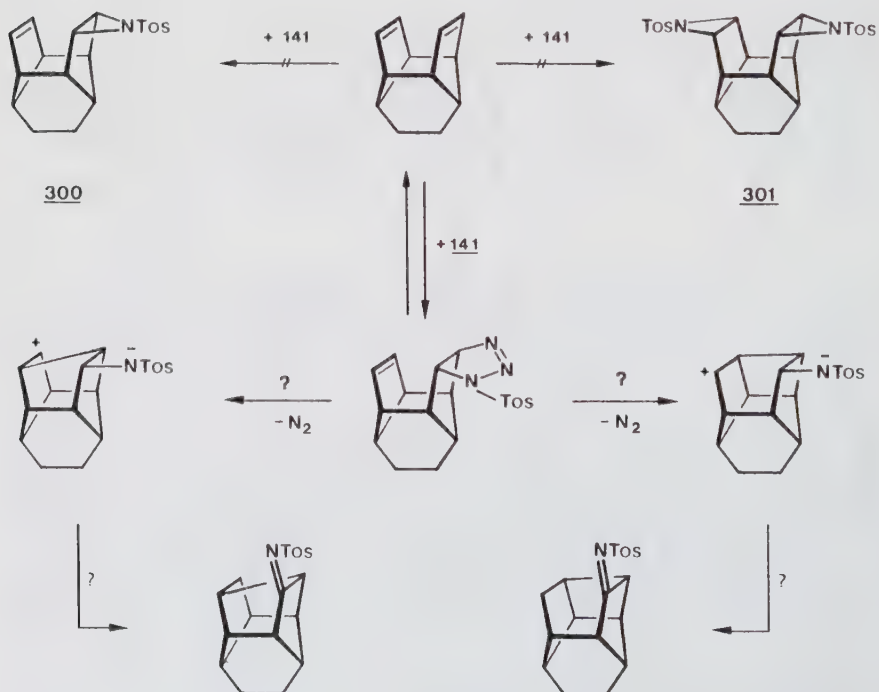


Abb. 73 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **299** in CDCl_3

$\tau = 6.53$ s, 2(4,7,9) -H $\tau = 8.23$ m, 11(14) -H
 7.74 m, 1(5,6,10) -H 8.43 m, 12(13) -H



Mit diesem Reaktionsverhalten gegenüber elektrophilen Reagenzien wird die erhöhte TA-Reaktivität von 43 in der Reihe 164, 36, 38, 42 und 43 bestätigt. Die bisher bekannten Monoepoxide werden in der gezeigten Reihenfolge gegenüber Säure zunehmend instabiler.



(217)



(218)



(174)



Interessant in diesem Zusammenhang wäre das Reaktionsverhalten der beiden jüngst synthetisierten, syn-fixierten COD-Abkömmlinge 166 und 167 gegenüber Persäure. Aufgrund von Modellbetrachtungen schätzen wir die TA-Abstände wegen starker van der Waals-Wechselwirkung der Methylen-Wasserstoffatome ähnlich groß wie in 43 oder kürzer (ca. 2.5 - 2.6 Å, vgl. nächstes Kapitel), was vermuten läßt, daß von diesen unter den üblichen Epoxidierungsbedingungen mit Persäure gleichfalls keine Monoepoxide isoliert werden können. Der von BLY (219) postulierte maximale TA-Abstand (2.8 Å) bei dem noch signifikante, anchimere π -Orbitalbeteiligung möglich sein soll, scheint in der genannten Reihe bezüglich der Epoxidierung erfüllt zu sein.

3.8 Zur Molekülgeometrie syn-fixierter 1,5-COD-Gerüste

Für die in der vorliegenden Dissertation diskutierten 1,5-Cyclooctadien-Abkömmlinge 36, 38, 40, 42, 43, 165, 166 und 167 existieren mit Ausnahme von 43 als Tribenzoverbindung 110 (110) und der Dibenzoverbindung 302 (220) keine Röntgenstrukturdaten. ^{‡1}

Für 36, 38, 40, 42 und 165 sind jedoch Transanularabstände durch Kraftfeldrechnungen (165) und durch Mindo-Rechnung für 36 (37a) bestimmt worden. Für 166 und 167 sind die entsprechenden Werte einem Molekülmodell entnommen ^{‡2}.

^{‡1} Röntgenstrukturanalysen von 226 b und 226 c sind geplant. Zu den Strukturdaten von 110 siehe Kap. 1.6.1

^{‡2} Zur Abschätzung von Winkeln und Abständen wurden Modelle des Typs "Framework Molecular Models, Prentice-Hall, Inc." benutzt.



36

$d = 2.9$



38

$d = 2.6$



42

$d = 2.7$



43

$d = 2.6$



40

$d = 2.8$



165

$d = 2.8$



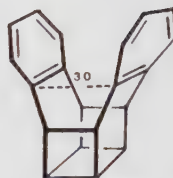
166

$d = 2.6$



167

$d = 2.7$



302

Für die Diskussion stereoelektronischer Gesichtspunkte bei Photoreaktionen genügen jedoch die TA-Abstände allein nicht. Wichtig sind auch solche Faktoren wie Interorbitalwinkel, relative "Starrheit" des polycyclischen Gerüsts und "Vertwistung" aus der "idealen" Geometrie, verursacht durch Van der Waals-Abstoßung und Pitzerspannung.

Wir überprüften deshalb die literaturbekannten TA-Abstände anhand von Molekülmodellen, wobei sich teilweise beträchtliche Abweichungen ergaben. Für die genannten Diene sind im folgenden (siehe Klapptafel III) jeweils die seitliche Projektion mit Interorbitalwinkel ω und Interplanarwinkel α sowie die Projektion auf die π -Ebene gegeben, aus der eventuelle Abweichungen von der "parallelen" Orientierung der CC-Doppelbindung (bei 43, 166 und 167) und relative Überlappungsbereiche der p-Orbitale ersichtlich sind.

Bemerkungen zu 43 :

- Die durch die "Vertwistung" (siehe Klapptafel) hervorgerufene "Parallelverschiebung" schätzen wir auf maximal $0.5 \text{ \AA}$.
- Die Entfernung des Brückenkopf-H-Atoms zur Mitte der CC-Doppelbindung beträgt ca. $2.7 \text{ \AA}$, in 42 ist der entsprechende Abstand ca. $3.1 \text{ \AA}$ (vgl. NMR -Diskussion Kap. 3.2 und 3.5).

zu 166 : Bringt man die beiden endo-ständigen H-Atome auf einen Abstand von $2.4 \text{ \AA}$ (zwei Van der Waals-Radien), so resultiert ein TA-Abstand von $2.6 \text{ \AA}$. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die H-H -Abstoßung durch "Vertwistung" gemindert wird, was zu einer "Parallelverschiebung" der CC-Doppelbindungen führt.

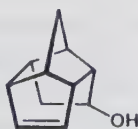
Da Van der Waals-Abstoßung in 166 jedoch auch zwischen den H-Atomen der CC-Doppelbindung wirkt, wenn der doppelte Van der Waals-Radius ($2.4 \text{ \AA}$) überschritten wird, nehmen wir an, daß ein TA-Abstand von $2.5 - 2.6 \text{ \AA}$ in 166 realistisch ist. Jedoch ist ein Wert von $2.4 \text{ \AA}$, wie er von MARTIN angenommen wird $\neq$, nicht auszuschließen.

zu 167 : Das Ausmaß der "Vertwistung" in 167, verursacht durch die beiden Ethanogruppen, scheint noch etwas ausgeprägter zu sein als in 43 (ca. $0.7 \text{ \AA}$).

Ein Hinweis auf die größere Flexibilität von 43 und seiner Derivate ergibt sich aus dem Schmelzpunktvergleich mit denen von 42.



193°



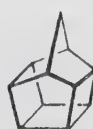
215°



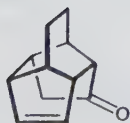
160°



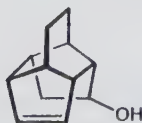
143°



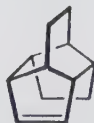
160°



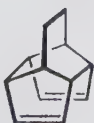
184°



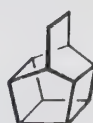
148°



134°



130°



178°

Dagegen ist die homologe "Käfigverbindung" 273 wieder starr und zeigt den erwarteten höheren Schmelzpunkt.

$\neq$ Privatmitteilung, Prof. Dr. H.-D. Martin, Universität Würzburg.

3.9 PE-Spektroskopie der "Hypostrophene" 42 und 43 und ihrer Homodiene

Die Aufschlüsselung intramolekularer Wechselwirkung semi-lokalisierter Orbitale (φ_a und φ_b) in "through space" - und "through bond" - Beiträge hat sich als nützliche Näherung erwiesen (221). Wie gezeigt werden konnte (36) ist durch Analyse von PE-Spektren eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Wechselwirkungstypen möglich. Speziell im Fall des 1,5-Cyclooctadiens ergab sich eine Kompensation von direkter Homokonjugation ("through space") Typ I und indirekter Hyperkonjugation ("through bond") Typ II $\neq$ (153).



Typ I



Typ II

Beide Wechselwirkungstypen sind konformationsabhängig. Unterschiedliche Fixierung der "Twist-boat" -Konformation, in der COD überwiegend vorliegt (152), erzwingt eine Variation der geometrischen Parameter, die molekülspezifische WW-Parameter ("through space", "through bond") zur Folge haben.

Die hier zu analysierenden Moleküle 42, 43, 175 und 262 sind Glieder der homologen Reihe syn-fixierter 1,5-COD-Gerüste wie sie in Kap. 3.8 bezüglich ihrer stereoelektronischen Parameter diskutiert wurden.



42



43



175



262

Die bei 1,5-Dienen besonders ausgeprägte, der "through space" - Wechselwirkung entgegengerichtete "through bond" -Wechselwirkung $\neq$,

$\neq$ Fußnote siehe nächste Seite.

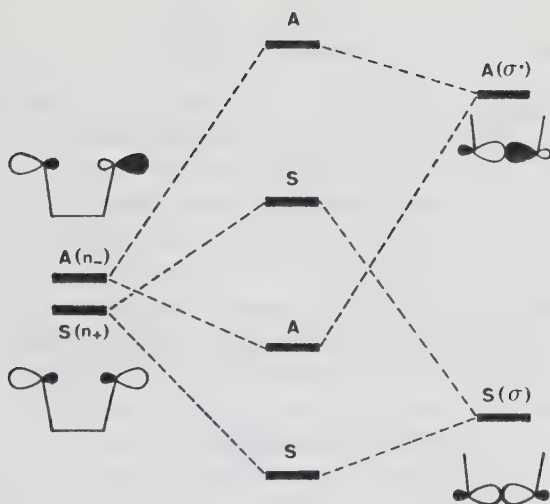


Abb. 74 Orbitalkorrelationsdiagramm zur "through bond" - Wechselwirkung im Butandiyl 303 zwischen den Zentren C_1 , C_4 und der σ -Bindung C_2 , C_3 .

kann durch folgendes Orbital-WW-Diagramm (s. Abb. 74) am Beispiel des Butandiyl-Diradikals verdeutlicht werden (84). Aus dem Wechselwirkungsdiagramm geht hervor, daß n_- durch Wechselwirkung mit dem σ^* -Orbital der C_2, C_3 -Bindung stabilisiert, n_+ durch Mischen mit dem σ -Orbital destabilisiert wird, was zur Niveau-Ordnung A unterhalb S führt.

≠ Bei einer "through bond" -Wechselwirkung über eine ungerade Zahl von σ -Bindungen liegt das n_- -Niveau stets unterhalb des n_+ -Niveaus, während bei der rein räumlichen Wechselwirkung stets das n_+ -Niveau unterhalb des n_- -Niveaus liegt (222). D.h. in 1,4⁺-Dienen z.B. Norbornadien (2 σ -Bindungen) und 1,6-Dienen z.B. 44 (4 σ -Bindungen) addieren sich "through space"- und "through bond" -Wechselwirkung. Im Falle der obigen 1,5-Diene (3 σ -Bindungen) sind beide Wechselwirkungsmechanismen entgegengerichtet, was zur mehr oder weniger starken Kompensation führt.

3.9.1 Interpretation der Spektren

3.9.1.1 Bestimmung der Basisenergien

Die CC-Doppelbindungen in den Gerüsten 42 und 43 gehören gleichzeitig einem Cyclooctanring und einem Cyclopentanring an. Da die Ionisierungsenergien für Cycloocten 9.0 eV und Cyclopenten 9.1 eV betragen, sind die sich von den Ionisierungsenergien der Dihydroverbindungen 186 (8.75 eV) und 264 (8.65 eV) ableitenden Basisorbitalenergien von 9.00 eV sicherlich vernünftig. Auch in diesen beiden Fällen ist eine durch Van der Waals-Transannularspannung der C-H-Bindungen hervorgerufene Erniedrigung der π -Ionisierungsenergien zu beobachten. Der TAS-Effekt liegt mit ca. 0.2 - 0.3 eV in der bei den Isodrinderivaten (s. Kap. 1.6 und Kap. 1.7) gefundenen Größenordnung. Die um den TAS-Effekt korrigierten Orbitalenergien von 186 und 264 dienen im folgenden zur Analyse der PE-Spektren von 42 (s. Abb. 75) und 43 (s. Abb. 76). Bei der Destabilisierung der Basis- π -Energien ist jedoch auch ein durch die Einführung der zweiten π -Bindung verursachter induktiver Beitrag von ca. -0.1 - -0.2 eV ⁽¹⁸⁾ zu berücksichtigen.

$$\text{Für } \underline{42} : \varepsilon(\pi_a) = \varepsilon(\pi_b) = -8.75 - 0.30 = 9.05 \text{ eV} \sim -9.00 \text{ eV}$$

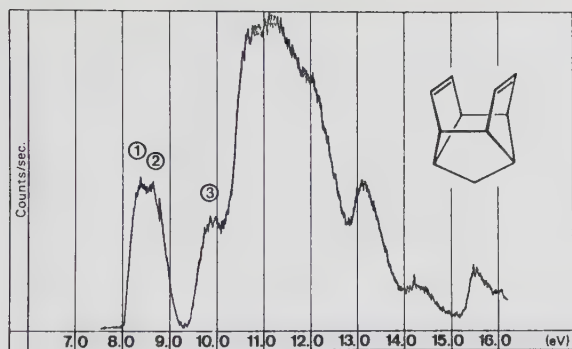
$$\text{Für } \underline{43} : \varepsilon(\pi_a) = \varepsilon(\pi_b) = -8.65 - 0.30 = 8.95 \text{ eV} \sim -9.00 \text{ eV}$$

Ein Vergleich mit den Basisenergien der Diene 36/77 (-9.60 eV) ⁽³⁶⁾ und 40 (9.40 eV) ⁽⁴⁰⁾ zeigt den zunehmenden destabilisierenden Einfluß des jeweils vergrößerten σ -Gerüstes.

3.9.1.2 PE-Spektren der Diene 42 und 43

Das PE-Spektrum von 42 (s. Abb. 75) zeigt eine gerade noch sichtbare, jedoch deutliche Aufspaltung (π_+ / π_-) von 0.2 eV. Aus drei Messungen von 42 ergeben sich drei verschiedene Werte für die ersten beiden Ionisierungspotentiale, doch die Aufspaltung ist konstant und beträgt jeweils ca. 0.2 eV.

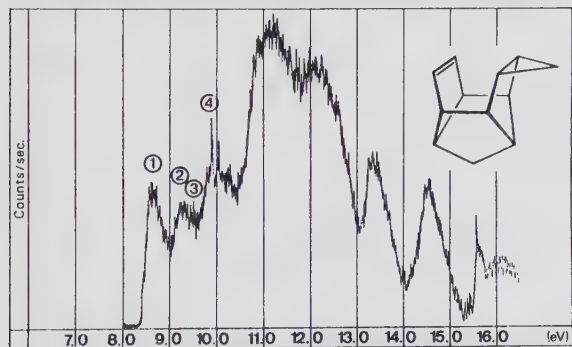
1. Messung (E. Heilbronner) : IP₁ 8.6 eV, IP₂ 8.8 eV ⁽²²³⁾
2. Messung (R. Gleiter) : IP₁ 8.4 eV, IP₂ 8.6 eV
3. Messung (E. Heilbronner) : IP₁ 8.71 eV, IP₂ 8.95 eV



$$IP_1 = 8.40 \text{ eV}$$

$$IP_2 = 8.60 \text{ eV}$$

$$IP_3 = 9.95 \text{ eV}$$

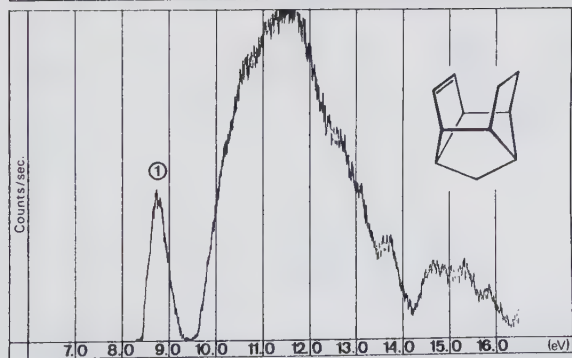


$$IP_1 = 8.60 \text{ eV}$$

$$IP_2 = 9.30 \text{ eV}$$

$$IP_3 = 9.60 \text{ eV}$$

$$IP_4 = 9.90 \text{ eV}$$



$$IP_1 = 8.75 \text{ eV}$$

Abb. 75 Photoelektronen-Spektren der Verbindungen
42, 175 und 186 . He (1 α) = 21.21 eV.

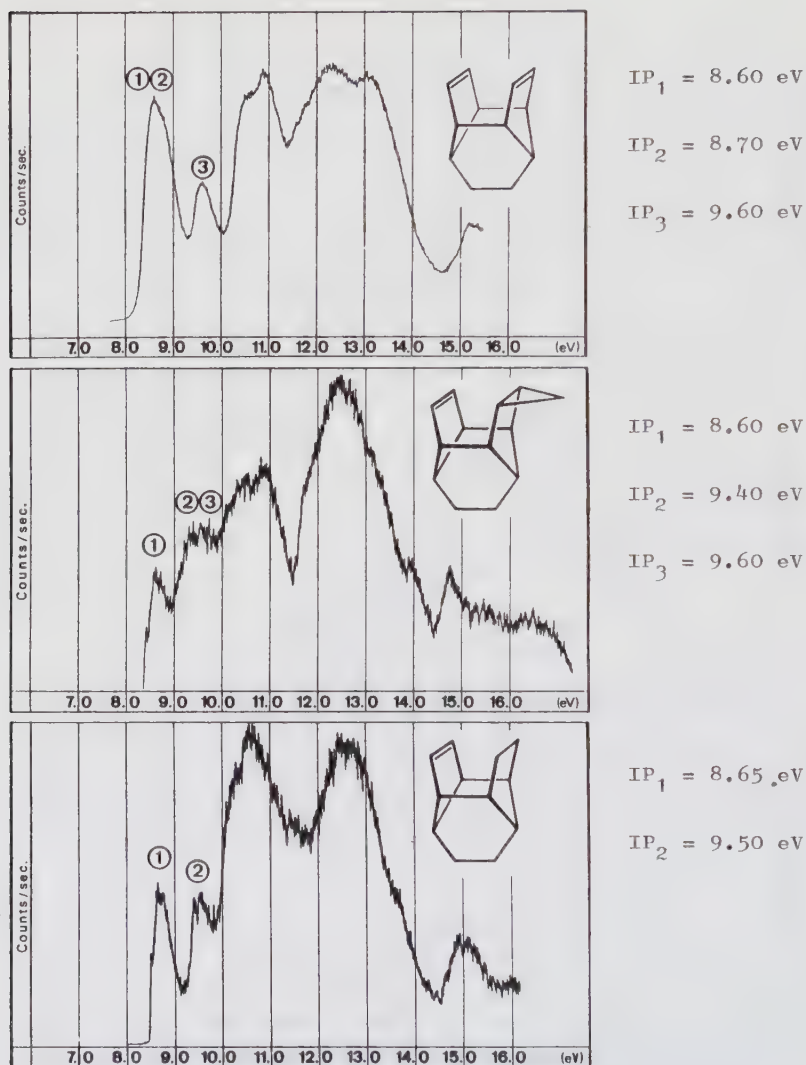
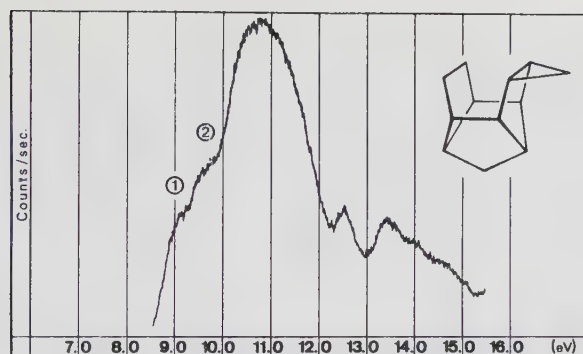
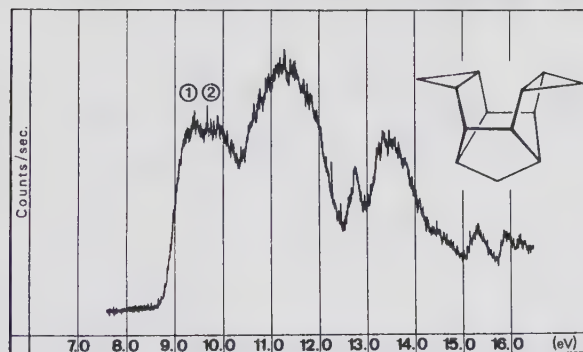


Abb. 76 Photoelektronen-Spektren der Verbindungen
43, 262 und 264 . He ($1a$) = 21.21 eV.



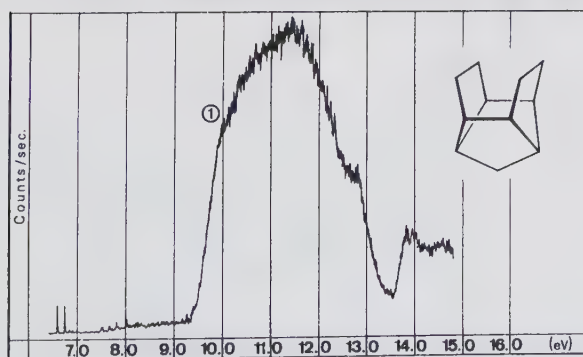
$$IP_1 = 9.10 \text{ eV}$$

$$IP_2 = 9.60 \text{ eV}$$



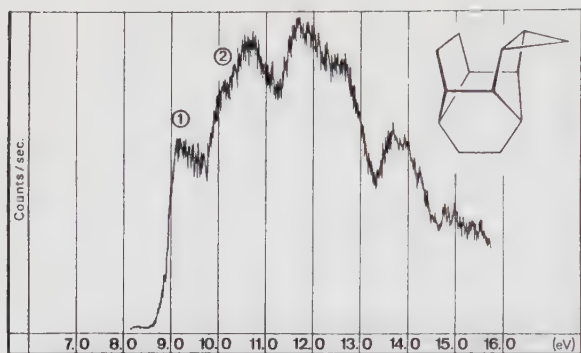
$$IP_1 = 9.40 \text{ eV}$$

$$IP_2 = 9.60 \text{ eV}$$



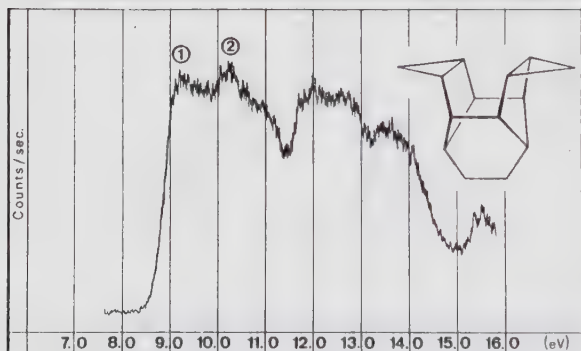
$$IP_1 = 10.00 \text{ eV}$$

Abb. 77 Photoelektronen-Spektren der Verbindungen 184, 176 und 187 . He (1α) = 21.21 eV.



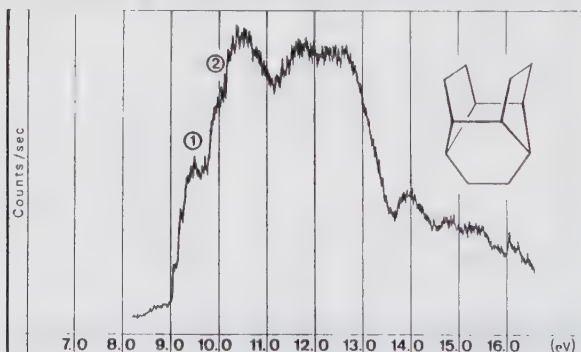
$$IP_1 = 9.15 \text{ eV}$$

$$IP_2 = 10.15 \text{ eV}$$



$$IP_1 = 9.20 \text{ eV}$$

$$IP_2 = 10.15 \text{ eV}$$



$$IP_1 = 9.50 \text{ eV}$$

$$IP_2 = 10.00 \text{ eV}$$

Abb. 78 Photoelektronen-Spektren der Verbindungen 283, 263 und 265. He (1α) = 21.21 eV.

Tabelle X

	 42	 175	 186	 184	 43	 262	 264	 283
IP ₁	8.40	8.60	8.75	9.10	8.60	8.60	8.65	9.15
IP ₂	8.60	9.30		9.60	8.70	9.40	9.50	10.15
IP ₃	9.95	9.60			9.60	9.60		
	COD (153)	36 (36)	40 (40)	38 (38)	166 (154)	306 (225)	44 (72)	6 (5a)
IP ₁	9.06	9.08	9.03	8.40	8.65	8.90	8.10	8.70
IP ₂	9.06	9.44	9.36	9.20	8.90	9.05	9.35	9.55
IP ₃	10.83	9.87	10.46	9.70		9.80	10.00	11.25

Tabelle XI

1	2	3	4	5	6	7	8
Verbdg.	IP _{1,v} - IP _{2,v}	$\Delta E\pi$ berechn.	through bond	through space	$d\pi\pi$ berechn.	$d\pi\pi$ gemessen	Lit.
	0.36 od. 0.8	+ 0.8	1.1	- 0.2	3.05 2.93	2.9	(36) (165) (37)
	0.3	+ 0.3	0.6	- 0.2	2.87	2.8	(40) (165)
	0.8	+ 0.7	1.1	-	2.86	2.8	(38) (165)
	0.2	+ 0.15	0.6	- 0.2	2.77	2.7	(165) (185)
	0.1	0	0.6	- 0.3	—	2.6	(185)
	0.25	- 0.25	0.6	—	—	2.6	(154) (185)
	0.15	+ 0.3	0.6	- 0.15	—	2.9	(225) (185)

Zur Interpretation wählten wir die 1. Messung, da sie quasi als Durchschnitt der drei Messungen zu werten ist. Doch das in Abb. 75 gezeigte PE-Spektrum von 42 entspricht der 2. Messung. Da die Spektren deckungsgleich sind, resultieren die beobachteten Verschiebungen sehr wahrscheinlich aus Eichfehlern.

Im PE-Spektrum von 43 (s. Abb. 76) fallen die ersten beiden IP's (π_+/π_-) nahezu in einem Signal zusammen, sodaß man aus der zu höherer Energie abfallenden Schulter IP_2 (8.7 eV) und aus der Peakspitze IP_1 (8.6 eV) entnehmen könnte. Zur Vereinfachung wird jedoch eine zufällige Entartung (s. Orbitalkorrelationsdiagramm, Abb. 79) angenommen.

3.9.1.3 "through space" -Wechselwirkung in 42 und 43

Aus den PE-Spektren von 36 und 40 wurde ein "through space" - β -Parameter von jeweils 0.2 eV abgeleitet (36), (40). Es war deshalb interessant zu erfahren, ob sich die gegenüber 36 und 40 günstigeren stereoelektronischen Voraussetzungen in 42 und 43 (vgl. Kap. 3.8 und Tab.XI) deutlich auf die β -Parameter auswirken.

Doch das PE-Spektrum von 42 läßt sich zusammen mit den Basisorbitalenergien π_a/π_b (-9.0 eV) nur mit einem β_{ab} -Parameter von -0.2 eV befriedigend simulieren (siehe Orbitalkorrelationsdiagramm, Abb. 79).

$$\epsilon(\pi_+) = -9.0 - 0.2 = -9.2 \text{ eV}$$

$$\epsilon(\pi_-) = -9.0 + 0.2 = -8.8 \text{ eV}$$

Dagegen findet man für 43 tatsächlich eine erhöhte Wechselwirkung. Mit $\beta_{ab} = -0.3$ eV ergeben sich mit $\epsilon(\pi_a) = \epsilon(\pi_b) = -9.0$ eV Orbitalenergien für die symmetriegerechten Linearkombinationen die mit dem PE-Spektrum von 43 gut korrespondieren.

$$a_1(\pi_+) = (\pi_a + \pi_b)/2 \quad \epsilon(\pi_+) = -9.0 - 0.3 = -9.3 \text{ eV}$$

$$b_2(\pi_-) = (\pi_a - \pi_b)/2 \quad \epsilon(\pi_-) = -9.0 + 0.3 = -8.7 \text{ eV}$$

Man hatte für 42 mit einem um 0.1 Å kürzeren Transannularabstand (berechnet, siehe Tab.XI) gegenüber 40 einen größeren Wechselwirkungsparameter erwartet, doch sind möglicherweise die tatsächlichen, stereoelektronischen Differenzen weniger signifikant als dies aus

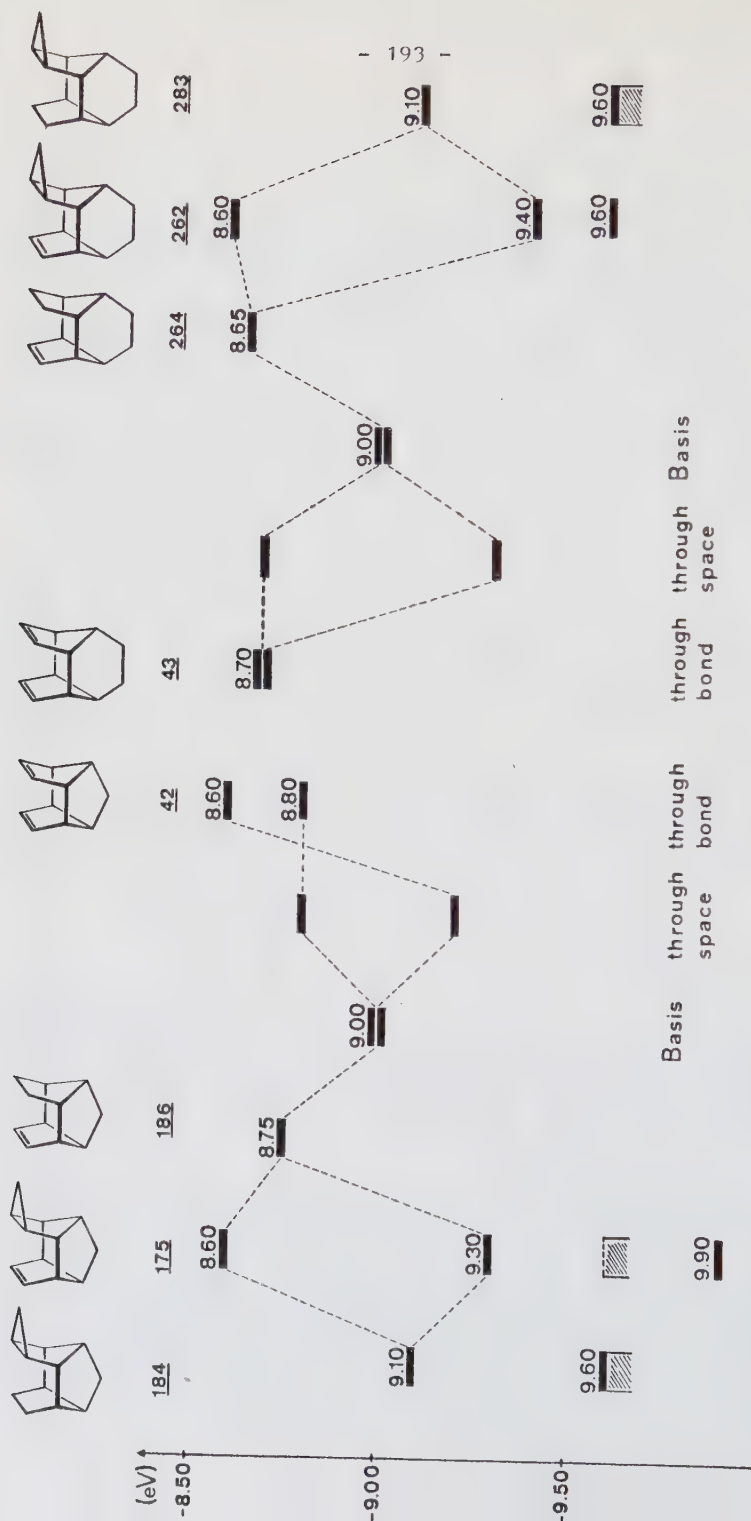


Abb. 79 Orbitalkorrelationsdiagramm zu den Verbindungen 42, 43, 175 und 262

Rechnungen und Modellbetrachtungen hervorgeht. Dies ist naheliegend, denn die $(2\pi + 2\pi)$ -Photocycloadditionen von 40 und 42 verlaufen vergleichbar (40 $\rightarrow$ 41, 45%; 42 $\rightarrow$ 279, ca. 50 %) (siehe Kap. 3.4). Dagegen ist der größere β -Parameter in 43 nicht überraschend; die für 43 bestimmten geometrischen Parameter basieren auf den Röntgenstrukturdaten von 110 (vgl. Kap. 3.8) und sind mit Sicherheit signifikant verschieden von denen in 36 und 40.

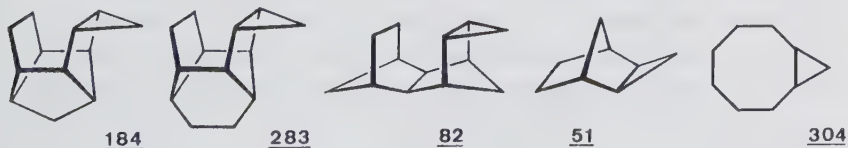
3.9.1.4 Wechselwirkung in den Homodienen 175 und 262

Da bisher über die "through bond"-Kopplung zwischen π - und e_s -Orbitalen nichts bekannt ist, muß auf eine Separation der beiden Wechselwirkungseffekte verzichtet werden. Die berechneten β -Parameter sind somit Gesamtwechselwirkungsparameter.

Für die Analyse der Homodiene wird nach dem bereits diskutierten Verfahren (s. Kap. 1.6) vorgegangen, nach dem die Ionisierungspotentiale der entsprechenden Dihydroverbindungen 186 und 264 sowie die Ionisierungspotentiale $\epsilon(e_s)$ der Referenzverbindungen 184 und 283 direkt als Basiswerte in die Pythagoras-Formel eingesetzt werden :

$$\beta^2 = \left(\frac{\epsilon(1) - \epsilon(2)}{2} \right)^2 - \left(\frac{\epsilon(\pi) - \epsilon(e_s)}{2} \right)^2$$

Unklar ist die destabilisierte Lage der e_s -Orbitale in den Referenzverbindungen 184 (9.10 eV) und 283 (9.13 eV) gegenüber den vergleichbaren Verbindungen 82 (9.45 eV), 51 (9.4 eV) und 304 (9.4 eV).



e_s	9.1	9.13	9.45	9.4 (18)	9.4 (18)
e_a	9.6	10.13	9.90	10.0	10.0

Möglicherweise sind hier ebenfalls wie in den Dihydroverbindungen 81, 186 und 264 destabilisierende TAS-Effekte der CH-Bindungen mit

den Walsh-Orbitalen der Cyclopropanringe wirksam.

Aus der Auflösung obiger Gleichung mit jeweils entsprechenden Energiewerten (siehe Tab. X) ergeben sich für beide Homodiene 175 und 262 gleichgroße Wechselwirkungsparameter $\beta\pi/e_s = -0.3$ eV. Dies ist überraschend, denn man hätte angenommen, daß sich ähnlich wie bei 43 auch für das Homodien 262 ein gegenüber 175 entsprechend erhöhter β -Parameter ergibt, wie das für die Paare 6/21 bzw. 44/48 (vgl. Kap. 1.6) zutrifft.

Doch wie aus der Photolyse von 262 (s. Kap. 3.5) geschlossen werden kann, sind wie dort gezeigt, die stereoelektronischen Parameter vermutlich wegen der größeren Flexibilität im "Ethanohypostrophen" - Gerüst wesentlich ungünstiger. Es ist deshalb überraschend, daß sich dies nicht deutlicher im β -Parameter bemerkbar macht.

3.9.2 Separation von "through bond" - und "through space" - Effekten in syn-fixierten 1,5-COD-Abkömmlingen

Eine Möglichkeit zur Separation von direkter und indirekter Wechselwirkung der in Tab. X aufgeführten 1,5-COD-Systeme bietet ein in der Literatur beschriebenes ⁽³⁸⁾, für verschiedene Distanzen d berechnetes Diagramm (s. Abb. 80) zur direkten π,π -Wechselwirkung zweier CC-Doppelbindungen.

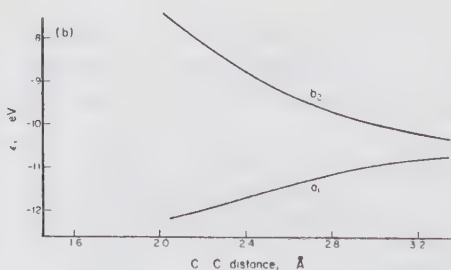


Abb. 80 Diagramm zur abstandabhängigen π,π -Wechselwirkung zweier CC-Doppelbindungen von 2.4 - 3.2 Å.

Wie aus Abb. 80 entnommen werden kann, verhalten sich die "through space" -Wechselwirkungen in Molekülen vom "Hypostrophen" Typ für Abstände von 2.4 Å und 3.0 Å wie 3 : 1.

Am Norbornadien **6** ($d = 2.4 \text{ \AA}$, $E_{\text{rel.}} = 0.85 \text{ eV}$) geeicht führt dies zu den in Abb. 81 gezeigten π_+ und π_- -Kurven.

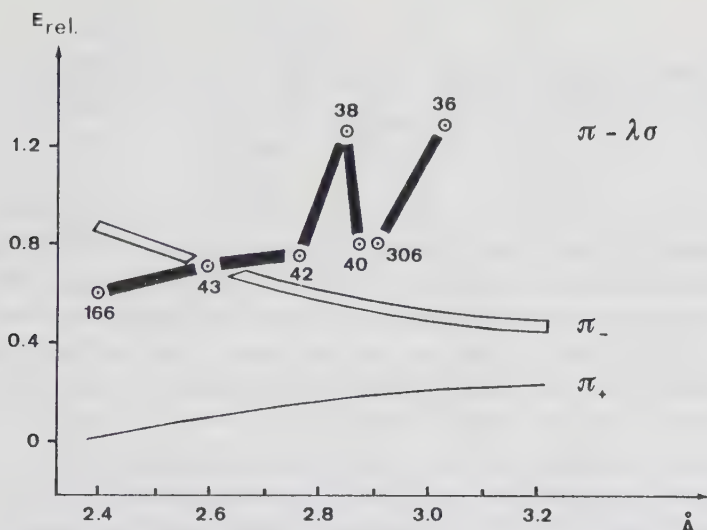
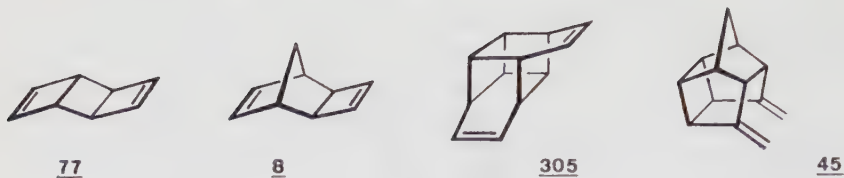


Abb. 81 Diagramm zur Separation von "through space" - und "through bond" -Wechselwirkung.

Mit dem Wertepaar für Norbornadien (0.85, 2.4) ergibt sich aus Abb. 81 entsprechend für die direkte π , π -Wechselwirkung ein Verhältnis von 0.85 : 0.3 .

Über die Abhängigkeit des "through bond" -Parameters von der Art der σ -Bindung ist nur wenig bekannt. Für Cyclobutan-Walsh-Orbitale wird eine Hyperkonjugation von ca. 1.1 eV diskutiert ⁽¹⁸⁵⁾, während in anderen Fällen wie z.B. **8** eine reduzierte Destabilisierung von ca. 0.6 eV angenommen werden kann. Gestützt werden diese angenommenen "through bond" -Parameter durch die PE-Spektren der folgenden Verbindungen.

Für **45** in dem für die "through bond" -Kopplung der zwei CC-Doppelbindungen nur ein Cyclobutanring zur Verfügung steht, findet man einen Wert (0.8 eV), der größenordnungsmäßig zwischen **8** (0.6 eV) und **77** (1.0 eV) liegt. Im kürzlich synthetisierten $(\text{CH})_{12}$ -Kohlenwasserstoff **305** findet man einen Wert $\delta E = (\pi_+ - \lambda \cdot \sigma) - \pi_-$ von ca. 0.8 eV ⁽²²⁴⁾.



Mit dem Wert 1.1 eV ergeben sich für 36 (3.05 Å) und 38 (2.85 Å) nach der Formel $(\pi_+ - \lambda\sigma) - \pi_- = \delta E$ "through bond" -Effekte (Aufspaltungen) von 0.8 eV bzw. 0.7 eV, die mit den aus den PE-Spektren entnommenen Aufspaltungen gut übereinstimmen (vgl. Tab. XI. Spalte 2 und 3). Für die anderen "Hypostrophen"-Abkömmlinge lassen sich mit einem Wert von $\lambda\sigma = 0.6$ eV aus Abb. 81 entsprechende "through bond" -Effekte ablesen (vgl. auch Spalte 2, 3 und 4 in Tab. XI).

Die aus der Aufspaltung der π_+ und π_- -Kurve in Abb. 81 an den Stellen 2.6 Å (43), 2.7 Å (42) und 2.9 Å (306) resultierenden "through space" -Parameter β_{ab} sind in guter Übereinstimmung mit den aus der Spektrenanalyse abgeleiteten (-0.3 eV, -0.2 eV und -0.15 eV (²²⁵)).

Das aus Abb. 81 abgeleitete Modell, welches an 6 normiert wurde, liefert somit bezüglich Separierung von "through space" - und "through bond" -Effekten zufriedenstellende Resultate.

Ausblick :

Da in den PE-Spektren der syn-fixierten COD-Abkömmlinge immer nur die Superposition beider Kopplungsmechanismen zum Ausdruck kommt und nur durch Abschätzung bzw. Simulation eine Separierung erfolgen kann, wäre die Synthese und Messung von anti-fixierten Molekülen wünschenswert, die den syn-fixierten strukturell möglichst ähnlich sind. Dadurch ließen sich die reinen, ungestörten "through bond" -Parameter bestimmen.

Hierfür in Frage kommen neben dem schon gemessenen 77 vor allem 307 und 308. 77 ist für Vergleiche mit Molekülen wie 40, 42, 43, 166 und 167 ungeeignet, da dieses die "through bond" -Wechselwirkung durch die besonderen Eigenschaften des Cyclobutanringes verfälscht wiedergeben würde.

Während 308 ⁽²²⁶⁾ noch unbekannt ist, wurde 307 in Form des Dions bei der Photolyse von dimerem Cyclopentadienen erhalten ⁽²²⁷⁾.

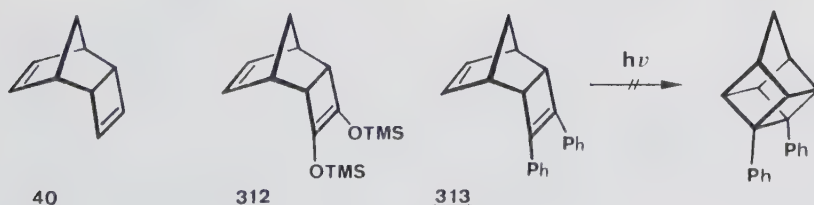


Mit den Homodienen 309 und 310 von 307 bzw. 308 sollte es auch möglich sein über die bisher nicht untersuchte "through bond" -Wechselwirkung zwischen π - und e_s -Orbitalen eine Aussage zu machen.

4. Das endo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien -System 40

4.1 Photolyse von Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]dec-8-en 311

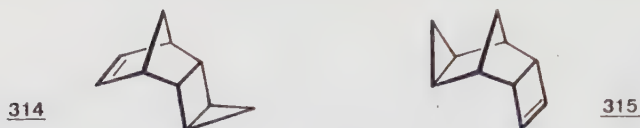
Wie einleitend bereits erwähnt, läßt sich 40 im Gegensatz zu 38 zum Homocuban 41 photocyclisieren ⁽⁴²⁾. Dies gilt auch für das Siloxyderivat 312 ^(42d). Davon abweichend ist das "Photoverhalten" von 313 bei dem keine intramolekularen Photoreaktionen gefunden wurden ⁽²²⁸⁾.



Der für unsubstituiertes 40 PE-spektroskopisch bestimmte Wechselwirkungsparameter β ist mit -0.2 eV, verglichen mit 6 (-0.4 eV) und 44 (-0.45 eV) nur etwa halb so groß, liegt aber gleichfalls in der für die syn-fixierten Cyclooctadiene 42 und 43 gefundenen Größenordnung (vgl. Kap. 3.9).

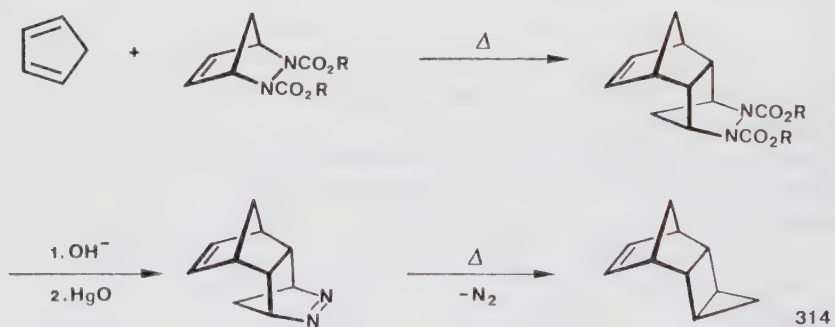
Für die "through space" -Wechselwirkung zwischen π - und e_s -Orbitalen in den Homodienen vom Typ 314 und 315 waren wie z.B. bei 21 (-0.30 eV) und 48 (-0.37 eV) entsprechend reduzierte β -Parameter

zu erwarten. So wurde für 314 ein β -Wert von -0.18 eV gefunden.



Aufgrund ungünstigerer stereoelektronischer Voraussetzungen zwischen π - und e_s -Orbital in 314 gegenüber 40 ist der "through bond"-Anteil als gering einzuschätzen. Die gerade noch meßbare Wechselwirkung ist somit "through space"-kontrolliert ⁽⁴⁰⁾.

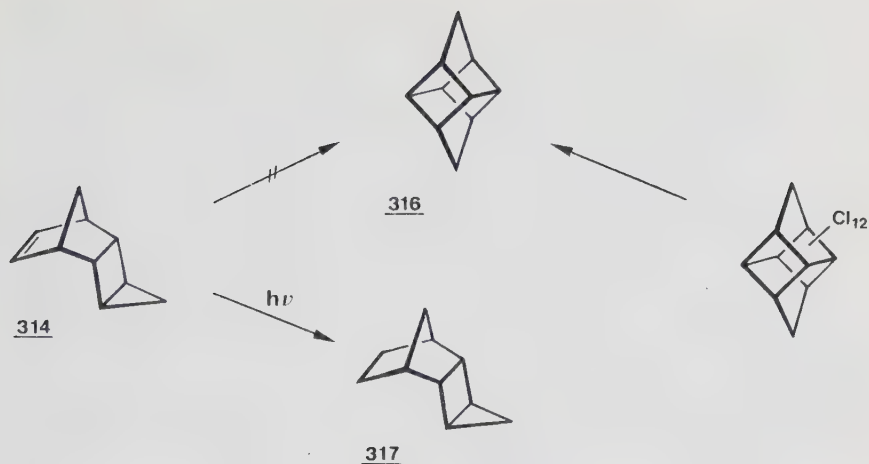
Der damit gegenüber 40 um nur 0.02 eV ($0.2 - 0.18$ eV) kleinere "through space"-Anteil ließ eine $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition in 314 von vornherein nicht unrealistisch erscheinen. Wir stellten deshalb 314 auf dem nachstehend bekannten Syntheseweg dar ⁽²²⁹⁾.



Photolysen in verschiedenen, hochgereinigten Lösungsmitteln (Ether, n-Pentan, CH_3CN) führten in keinem Fall zur Bildung des auf unabhängigen Wege ⁽²³⁰⁾ für Vergleichszwecke hergestellten Bishomocubans 316.

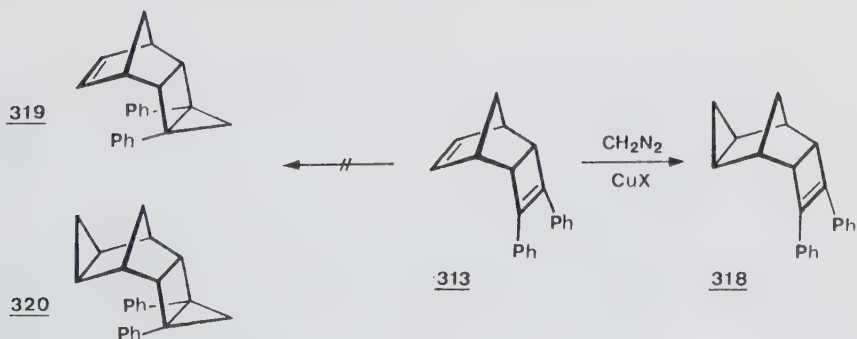
Durch destillative und chromatographische Trennung konnte lediglich das Photohydrierungsprodukt 317 in unterschiedlichen Anteilen (zwischen $20 - 50$ %) neben anderen Nebenprodukten (Lösungsmitteladdukte) nachgewiesen werden ^{≠1}. Auch hier war wie in anderen vergleichbaren Fällen der $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition die Polymerisation die dominierende Reaktion.

^{≠1} Fußnote siehe nächste Seite.



4.2 Darstellung und Photolyse des 3,4-Diphenyltetracyclo- [4.3.1.0.^{2,5}.0^{7,9}]dec-4-en **318**

Bessere Chancen für die $(2\pi + 2\sigma)$ -Photoreaktion erwarteten wir von Derivaten mit auxochromen Gruppen wie z.B. **318**. Letztere sollten durch spezifische Cyclopropanierung des bekannten, diphenylsubstituierten Diens **313** ^{#2} herstellbar sein.



^{#1} Für die Überlassung eines ^1H -NMR-Spektrums von **317** zu Vergleichszwecken danke ich Herrn Dr. R. Schwesinger.

^{#2} Herrn Dr. D. Hunkler danke ich für die Überlassung präparativer Mengen **313**.

Das Problem der zweifachen Cyclopropanierung der unsubstituierten Norbornen- und der diphenylsubstituierten Cyclobutendoppelbindung konnte durch Cyclopropanierung mit $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{CuBr}$ umgangen werden, wobei selbst bei CH_2N_2 -Überschuß nur 318 gebildet wird. Im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes lassen sich die Produkte 319 bzw. 320 nicht nachweisen. Charakteristisch und beweisend im ^1H -NMR-Spektrum des Produktes ist das für Cyclopropanonorbornane typische Multiplizitätsmuster der Methylen- und Methincyclopropanprotonen. Die übrigen Gerüstprotonen sind gegenüber 313 mehr oder weniger stark zu höherem Feld verschoben. Dies trifft in besonderem Maß für die Methylenprotonen 10s(10a) -H zu.

Die Lage der 10s(10a) -Protonen ($\tau = 8.80$) in 318 ist bei gleichem Lösungsmittel sogar noch höher als im exo-Isomeren 321 ($\tau = 8.54$), was möglicherweise auf den diamagnetischen Anisotropieeffekt des Cyclopropanringes zurückgeführt werden kann.

Eine endo-Cyclopropanierung zu 322 ist aus sterischen Gründen auszuschließen. Auch müßte dann das doppelte Dublett für die 7(9) -Protonen (exo-Stellung) durch weitere Kopplung (ca. 4 Hz) mit den Brückenkopfprotonen 1(6) -H zusätzlich aufgespalten sein und zudem würde man das 9en -Proton in 322 aufgrund der Abschirmung durch den benachbarten Stilbenchromophor bei noch höherem Feld erwarten (vgl. Kap. 2.5.3) als tatsächlich beobachtet wird.

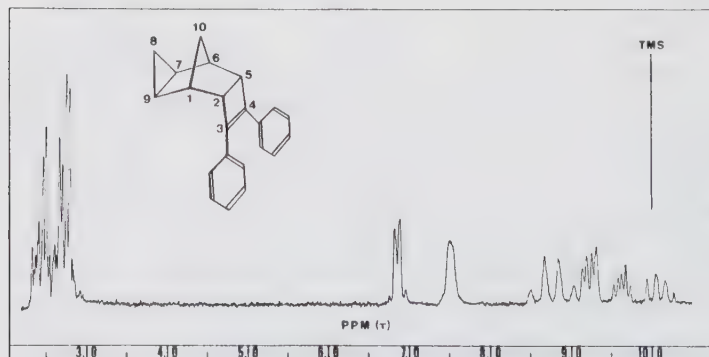
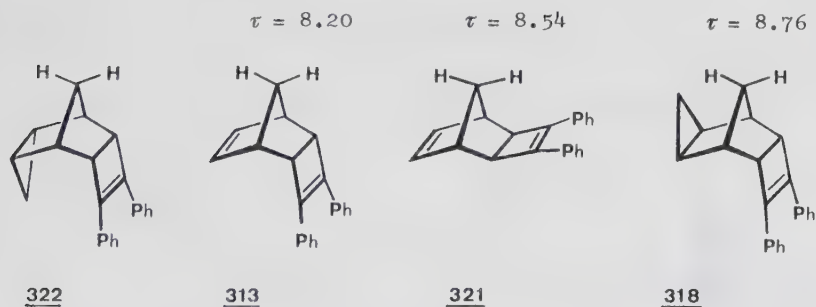


Abb. 82 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 318 in CCl_4

$\tau = 2.33-$ 2.83	m,	10 arom.-H	$\tau = 8.94$	d,	10a - oder 10s -H
6.87	d,	2(5) -H	9.23	dd,	7(9) -H
7.52	m,	1(6) -H	9.63	td,	8en -H
8.58	d,	10s - od. 10a -H	10.10	td,	8ex -H

$$J_{10s,10a} = 11 \text{ Hz}, \quad J_{1,2} = J_{5,6} = 4 \text{ Hz}, \quad J_{8ex,8en} = 5.5 \text{ Hz},$$

$$J_{7,8ex} = J_{9,8ex} = 7 \text{ Hz}, \quad J_{7,8en} = J_{9,8en} = 3.5 \text{ Hz}.$$

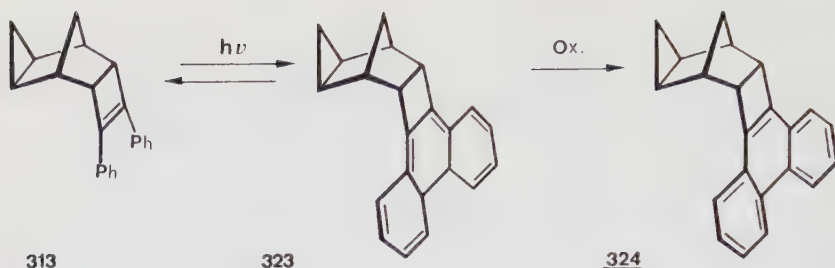


4.2.1 Photolyse von 318

Bei einem längstwelligem Maximum bei 322 ($\lambda = 8300$) wurde 318 in dem für $(2\pi + 2\sigma)$ -Photoreaktionen bewährten Acetonitril (10^{-3} -molare Lösung) mit pyrexgefiltertem Licht unter N_2 -Atmosphäre be-
lichtet. Dünnschichtchromatographisch und im ^1H -NMR-Spektrum konnte
nach ca. 4 Stunden (50 % Umsatz) die Bildung eines neuen Photopro-
duktes beobachtet werden. Das ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 83) des
nach mehrfacher, verlustreicher PSC isolierten Rohproduktes zeigt,
daß keine $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition stattgefunden hatte, son-
dern Phenanthrenbildung.

Auch die Analyse und das für Phenanthrene typische UV-Spektrum be-
stätigen die Struktur.

Überraschend war die trotz N_2 -Spülung der CH_3CN -Lösung aufgetre-
tene Oxidation des Dihydrophenanthrens 323. Möglicherweise hat die
Restkonzentration des im Lösungsmittel gelösten Sauerstoffs ausge-
reicht, um die gebildete Menge Dihydrophenanthren (ca. 0.5 mmol) zu



dehydrieren. Weitere Photolysen von **313** wurden dann ohne N_2 -Atmosphäre bzw. im offenen Gefäß durchgeführt und ergaben vergleichbare Ergebnisse.

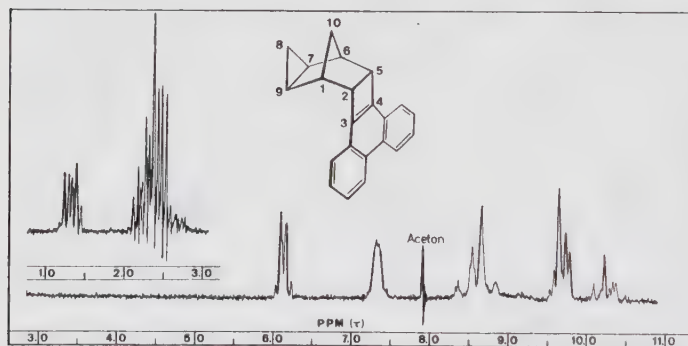


Abb. 83 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **324** in CCl_4

$\tau = 1.35$	m,	peri-H	$\tau = 8.45$	d,	10s - oder 10a -H
2.10-2.60	mc,	6 arom.-H	8.75	d,	10a - oder 10s -H
6.13	m,	2(5) -H	9.33	m,	7(9)- und 8en-H
7.33	m,	1(6) -H	10.05-10.40	mc,	8ex -H

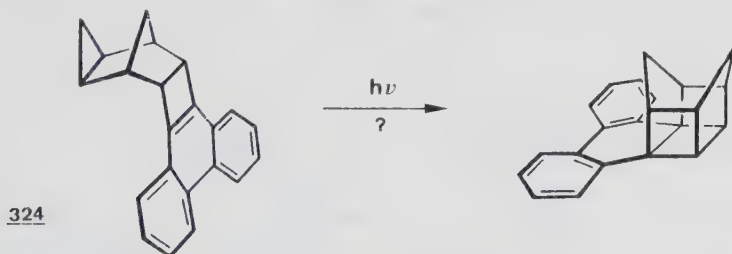
$$J_{1,2} = J_{5,6} = 4 \text{ Hz}, \quad J_{10s,10a} = 11 \text{ Hz}.$$

Bestrahlt man in höheren Konzentrationen ($> 10^{-3}$ -molar), so tritt Bildung relativ schwer löslicher Dimere in unterschiedlichen Mengen auf, wie sie ausschließlich bei der Belichtung von **313** gefunden wurden (228). Auf die Trennung und Strukturbestimmung der Dimeren

wurde verzichtet. In Frage kommen die gleichen Strukturen wie bei 313 (228), da die Dimerisierungsreaktion durch den Cyclopropanring nicht beeinflußt werden sollte.

Beobachtet, aber bisher aufgrund von Substanzmangel nicht aufgeklärt wurden möglicherweise Folgereaktionen der Dimere oder des Phenanthrens 324 selbst. Es wäre durchaus denkbar, daß die $(2\pi + 2\sigma)$ -Photoreaktion von 318 deshalb nicht stattfindet, weil die zwei Phenylgruppen des cis-Stilbenchromophors aus der Cyclobutenringebene herausgedreht sind und so eine sterische Wechselwirkung mit den 7(9)-Cyclopropanprotonen verursachen, was die Cycloaddition verhindert.

Im Fall des Phenanthrens 324 sind solche sterische Effekte nicht wirksam und es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß 324 das geeignetere Substrat für die $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition darstellt.

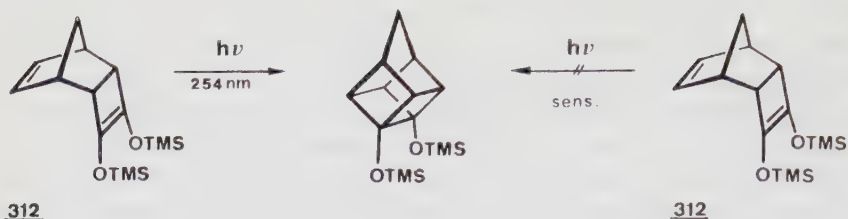


Photolyseversuche in einer UV-Küvette zeigen Folgereaktionen von 324 an, doch konnten Untersuchungen im präparativen Maßstab aus Substanzmangel nicht durchgeführt werden. Die Aufklärung der photochemischen Folgereaktion(en) von 324 wird fortgesetzt.

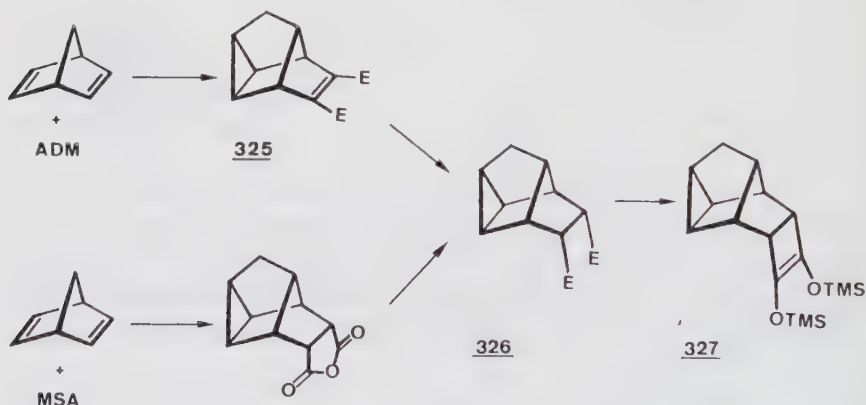
4.3 Darstellung und Photolyse von 327

Von 312 war bekannt, daß es bei monochromatischer Belichtung ($\lambda = 254 \text{ nm}$, Hg-Niederdruckbrenner) in 85 %iger Ausbeute das entsprechende Homocuban liefert, dagegen führt triplettensensibilisierte Belichtung unter sonst gleichen Bedingungen überraschenderweise nur zu nichtflüchtigen Produkten und Polymeren.

Es war also naheliegend, den verhältnismäßig leicht über eine Acyloinkondensation zugänglichen Bis-silylenolether-chromophor in das tetracyclische Gerüst einzuführen.



Trotz der im verbrückten Homodien 327 weniger günstigen stereoelektronischen Voraussetzungen wählten wir letzteres, denn die Photocycloaddition würde zum Homopentaprismanderivat 329 führen, welches wie unten noch gezeigt wird, ein mögliches Ausgangsprodukt für die Synthese des zu 42 isomeren 1,6-Diens 330 darstellt.

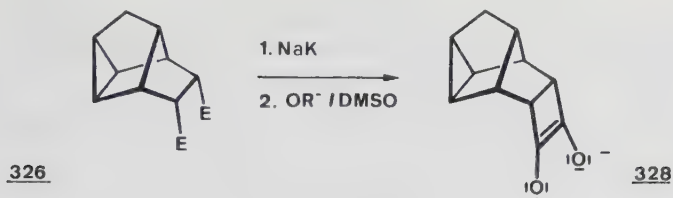


Die Hydrierung von 325 ⁽²³¹⁾ ≠ und Homo-Diels-Alder-Addition von 6 mit MSA und anschließende Veresterung führen zu 326.

Die Acyloinkondensation mit 326 wurde schon mit Na in flüssigem NH_3 durchgeführt, doch wurde auf die Isolierung des Acyloins als Bis-silylenolether verzichtet, da die Autoren nur am Studium des

≠ Für die Überlassung präparativer Mengen 325 danke ich Herrn Dr. D. Hunkler.

entsprechenden Semidions 328 interessiert waren (232).



Die endo-Stellung des Cyclobutenringes in 327 folgt aus der Kopplung $J_{1,2} = J_{5,6} = 4$ Hz. Bei exo-Anordnung wäre die entsprechende Kopplung 0 - 1 Hz. Die gleiche Kopplung von 4 Hz wird auch bei den Verbindungen 313, 318 und 326 gefunden. Die übrigen Signale im ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 84) sind strukturtypisch für das Nortricyc-langerüst $\neq$.

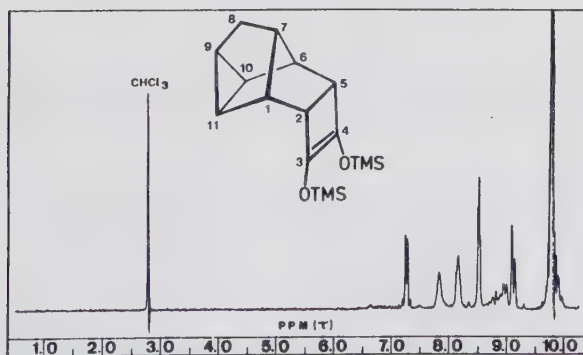


Abb. 84 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 327 in CCl_4

$\tau = 7.26$	m, 2(5) -H	$\tau = 8.53$	m, 8(8') -H
7.86	m, 7 -H	8.77-	
8.17	m, 1(6) -H	9.20	mc, 9(10,11) -H
		9.80	br.s., $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

4.3.1 Photolyse von 327 :

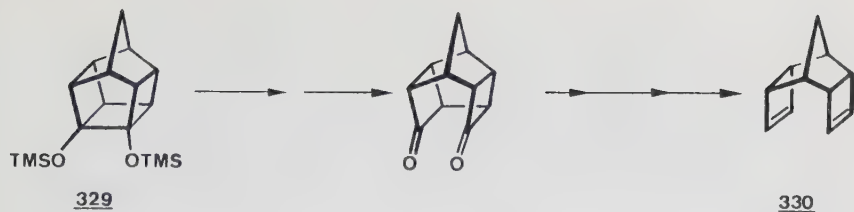
Die monochromatische Belichtung von 327 in trockenem, benzolfreiem Cyclohexan führt laut NMR-Kontrolle unter verhältnismäßig langsamer Umsetzung zu einem komplexen Produktgemisch mit hohem Polymeranteil, aus dem durch Vakuumdestillation keine flüchtigen Produkte erhalten werden konnten. Auch der Versuch durch Acetylierung des Rohproduktgemisches mit Acetylchlorid eventuell in geringer Ausbeute gebildetes Photoprodukt 329 als Diacetat zu isolieren scheiterte.

Damit ist es uns bisher nicht gelungen im [4.2.1.0]nonadien-System eine $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition zu realisieren. Weitere Belichtungsexperimente unter modifizierten Reaktionsbedingungen (höhere Verdünnung, andere, absolut wasserfreie, aprotische Lösungsmittel etc.) sind geplant. Insbesondere ist, trotz weniger selektiver Photoanregung, an Verwendung von nicht gefiltertem Licht gedacht, da bei eigenen Photolysen von 312 mit ungefiltertem Licht eines Hg-Hochdruckbrenners (Quarzapparatur, gleiche Konzentration) bei gleicher Ausbeute (ca. 80 %) wesentlich kürzere Reaktionszeiten als in der Literatur beschrieben erforderlichlich waren.

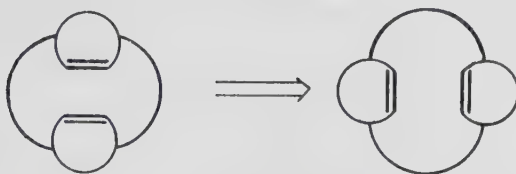
Die $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition von 327 wäre nicht zuletzt deshalb von Interesse, da sich das Photoprodukt 329 zur Darstellung des zu 42 isomeren Kohlenwasserstoffs 330 eignen würde. Da es sich wie bei 44 um ein 1,6-Dien handelt, wären seine und die der entsprechenden benzannelierten Verbindungen PE-spektroskopischen und photochemischen Eigenschaften im Vergleich mit 44 bzw. 90 von großem Interesse.

Nachstehende Reaktionsfolge könnte, jeweils über die entsprechenden Dione, als Syntheseprinzip zur gegenseitigen Umwandlung isomerer Diene dienen.





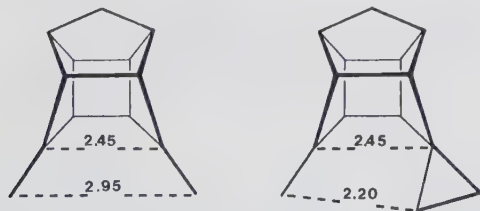
Prinzip der Metathese



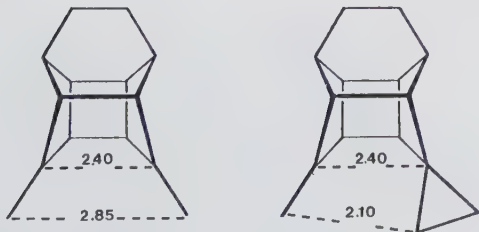
4.4 Darstellung und Photolyse von 334

4.4.1 Dichlorcarben-Addukte von 45

Das durch zweifache Wittig-Reaktion aus dem Dion 172 b zugängliche Dien 45 mit nicht paralleler Anordnung der CC-Doppelbindungen



45

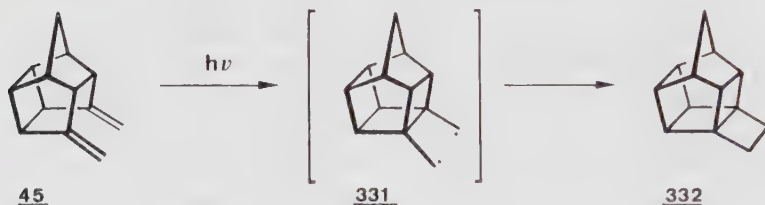


239

ist PE-spektroskopisch und photochemisch untersucht (233).

PE-spektroskopisch wird für 45 ähnlich wie für die 1,5 -Diene des "Hypostrophen" -Typs (siehe Kap. 3.9) eine durch die Transmittor-Funktion des Cyclobutanringes verursachte, destabilisierende "through bond" -Wechselwirkung (-0.8 eV) gefunden. Der "through space" -Anteil ($\beta = -0.2$ eV) ist mit dem in 40 und 42 vergleichbar.

Trotz des sehr geringen TA-Abstandes, $d_1 = 2.45$ Å in 45 (vgl. Kap. 3.1) wird bei acetonsensibilisierter Anregung kein 2,2,2 -Propellan 332 gefunden. Dies ist möglicherweise damit zu erklä-

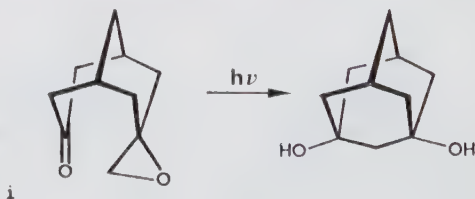


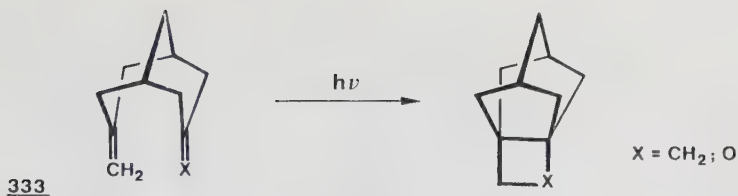
ren, daß der Abstand im "starren" 1,4 -Diradikal 331 (ca. 3.5 Å) für den Ringschluß zu groß ist oder daß die enorm hohe Ringspannung im Photoprodukt 332 ^{#1} unter den Anregungsbedingungen zur Rückspaltung bzw. Polymerisation führt. Dagegen wird von der "flexibleren" Verbindung 333 in guten Ausbeuten, trotz größerer TA-Abstände (vgl. Kap. 3.1.1), ein $(2\pi + 2\pi)$ -Cycloadditionsprodukt gefunden (234) ^{#2}.

^{#1} Das 2,2,2 -Propellan i ist bekannt, doch findet schon bei Raumtemperatur Spaltung zu ii statt.
 $\tau_{1/2}^{25^\circ} = 28$ min (235).



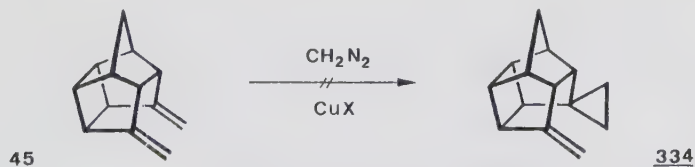
^{#2} Auch das Dion 237 (Kap. 3.6.1) und das Epoxiketon i werden photocyclisiert (234).



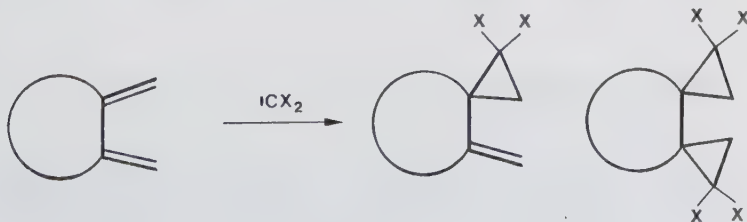


Durch die Einführung eines Cyclopropanringes anstelle einer CC-Doppelbindung in **45** sollten hinsichtlich geometrischer Bedingungen die Chancen für eine Cycloaddition erheblich verbessert werden. Der Abstand im 1,5-diradikalischen Zwischenprodukt **337** (siehe Projektion) ist bei idealer Anordnung günstiger und die Ringspannung im 3,2,2-Propellan **1** ist beträchtlich kleiner, sodaß die Aussichten bei der Isolierung des Photoproduktes **338** sich deutlich verbessern sollten.

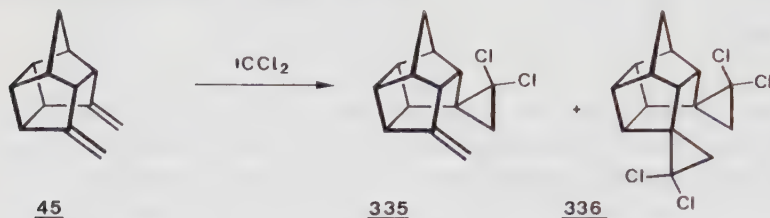
Die direkte Homologisierung des Diens mit $CH_2N_2/CuBr$ und anderen Katalysatoren wie z.B. $Pd(OAc)_2$ führte in diesem Fall nicht zum Homodien **334**, sodaß andere Wege beschritten werden mußten.



Exocyclische CC-Doppelbindungen werden wie an ähnlichen Substraten gezeigt werden konnte von Dihalogencarben problemlos homologisiert (236).



Die Umsetzung von **45** mit äquimolaren Mengen CHCl_3 in CH_2Cl_2 unter Phasentransfer-Bedingungen führt zu einem Gemisch (3.5 : 1) von Homodien **335** und Bishomodien **336**, wovon nur letzteres in kristalliner Form erhalten wurde.



Die Strukturen der beiden Produkte sind durch IR- und ^1H -NMR-Spektren gesichert.

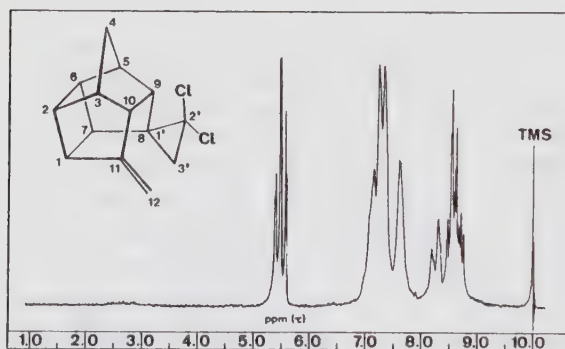


Abb. 85 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **335** in CCl_4

$\tau = 5.48$ m,	12(12') -H	$\tau = 8.22$ d,	4_s -H od. 4_a -H
7.00-7.50 mc,	1(2,3,5,6,7) -H	8.40-8.75 mc,	4_a -H od. 4_s -H und $3'$ -H
7.62 m,	9(10) -H		

$$J_{4_s, 4_a} = 11 \text{ Hz},$$

Das durch Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan) von **336** getrennte Homodien wurde mit Na/flüssigem NH_3 oder Li/tert.-Butanol zu **334** reduziert. Dabei entsteht ein olefinisches Nebenprodukt, das trotz mehrfacher Bemühungen (präp. GC, Chromatographie mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AgNO}_3$)

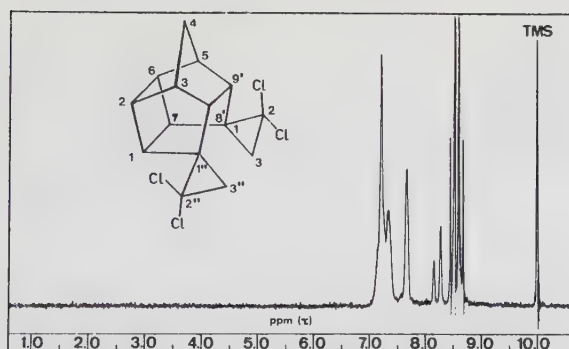
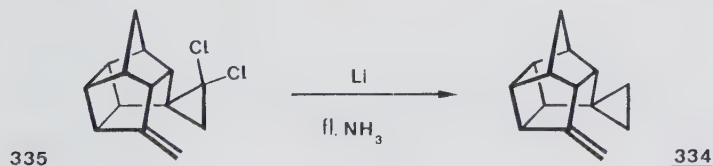


Abb. 86 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **336** in CCl_4

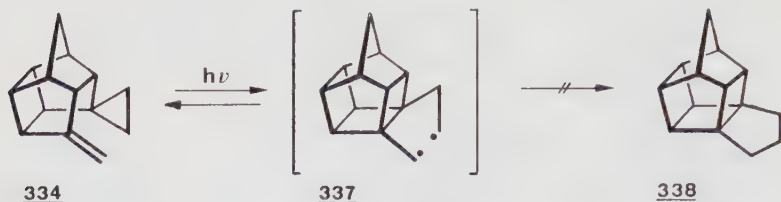
$\tau = 7.20$	m,	1(2,6,7) -H	$\tau = 8.47$	d,	3s(3s'') -H
7.30	m,	3(5) -H	8.60	d,	4'a -H oder 4's -H
7.63	m,	9'(10') -H	8.63	d,	3a(3a'') -H
8.20	d,	4's -H oder 4'a -H			

nicht von **334** abgetrennt werden konnte. Dabei handelt es sich jedoch nicht um ein durch Dehydrohalogenierung entstandenes Cyclopropenderivat, denn das Olefinsignal erscheint bei $\tau = 5.50$ und nicht wie für Cyclopropene zu erwarten bei $\tau = 3.00$. Zum ^1H -NMR-Spektrum von **334** siehe Exp. Teil, Abb. 180.



Zur Photolyse wurde deshalb das Gemisch aus **334** und Nebenprodukt eingesetzt. Wir wählten auch in diesem Fall die bei der $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition von **48** und **175** verwendeten Belichtungsbedingungen. Doch nach 18 Stunden bei -20°C war weder NMR-spektroskopisch noch GC-analytisch die Bildung eines neuen Produktes festzustellen, dagegen fand in großem Ausmaß Polymerisation des Kohlenwasserstoffs statt, sodaß nach längerer Belichtungszeit (ca. 120 h) nur noch

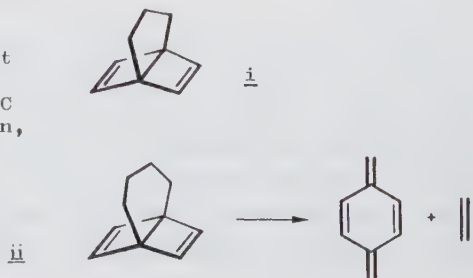
35 % Edukt zurückgewonnen werden konnte.



Obwohl kein Photoprodukt sondern nur Polymere gefunden wurden, ist die Bildung von 338 nicht auszuschließen. Der erste Cycloadditionsschritt zum Zwischenprodukt 337 findet sehr wahrscheinlich statt, doch könnte der zweite durch Rotation der Propylkette verhindert werden, was dann zur Polymerisation führt. Andererseits ist die im Formelschema gezeigte Reaktion des möglicherweise intermediär gebildeten, hochgespannten 3,2,2 -Propellans i bei den verwendeten hohen Anregungsenergien (ungefiltertes Licht eines 150 W Hg-Hochdruckbrenners) nicht auszuschließen. Somit haben die eingangs diskutierten stereoelektronischen Veränderungen nicht zur erhofften Isolierung des $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloadditionsproduktes 338 geführt. Möglicherweise bestehen bei einer Photolyse in Matrix (-190°C), bei der Rotationen im 1,5 -diradikalischen Zwischenprodukt 337 eingefroren werden zur Realisierung der Photoreaktion noch Chancen.

Die in Anlehnung an die Darstellung von 45 durchgeführte Wittig-Reaktion von 172 c mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ führt nicht zu 339, sondern scheitert sehr wahrscheinlich an der in diesem System besonders ausgeprägten Transannularreaktivität (vgl. Kap. 3.1.1).

i Das 3,2,2 -Propellan i ist thermisch bemerkenswert stabil und wird bei 300°C quantitativ zurückgewonnen, während ii bei 300°C in para-Chinodimethan und Äthylen spaltet (236b).

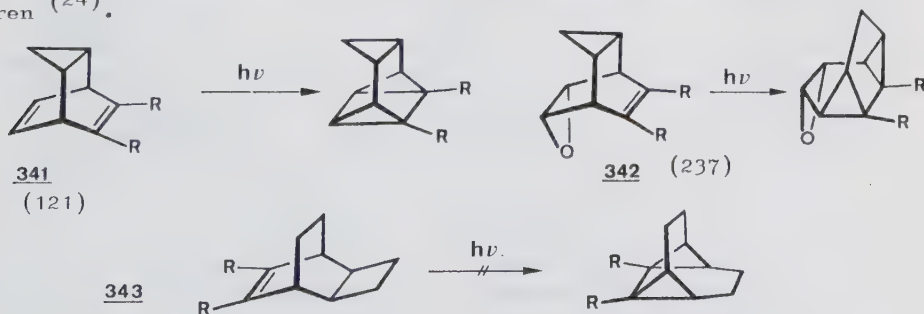




5. Syntheseversuch von Hexacyclo[6.4.0.0²,5.0⁴,6.0⁷,9]-
dodec-11-en 340

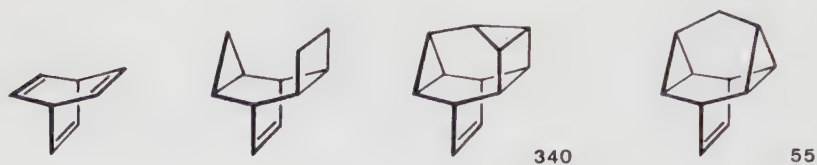
Im Zusammenhang mit unseren PE-Untersuchungen zur elektronischen σ/π -Wechselwirkung zwischen CC-Doppelbindung und Cyclopropanring sowie deren photochemischer $(2\pi + 2\sigma)$ -Cycloaddition, lag die Problemstellung nahe, ein Molekül zu synthetisieren, welches gleichzeitig CC-Doppelbindung, Cyclopropan- und Cyclobutanring enthält, um die σ/π -Konkurrenzreaktionen zu überprüfen.

Die Konkurrenz zwischen π/π - und σ/π -Photocycloaddition ist an den Beispielen 341 und 342 in unserem Arbeitskreis schon mehrfach untersucht worden, wobei immer festgestellt wurde, daß die dominante π/π -Wechselwirkung sich auch eindeutig im Ergebnis der Photolyse niederschlug, d.h. es wurde immer nur die $(2\pi + 2\pi)$ -Cycloaddition beobachtet ⁽²³⁷⁾. Nach bisherigen Befunden ließ sich bei den Substraten 343 keine $(2\pi + 2\sigma)$ -Cycloaddition realisieren ⁽²⁴⁾.

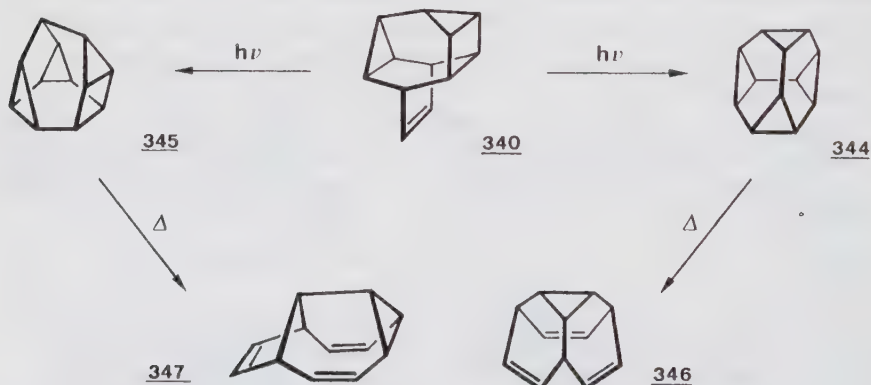


Für die Verwirklichung der oben genannten Problemstellung bietet sich das Bicyclo[2.2.2]octatrien-Gerüst an. Homologisiert man formal zwei der drei CC-Doppelbindungen zu einem Dreiring und einem

Vierring, so ist das Grundsystem für derartige Untersuchungen nahezu ideal, wenn folgende räumliche Anordnung gegeben ist.

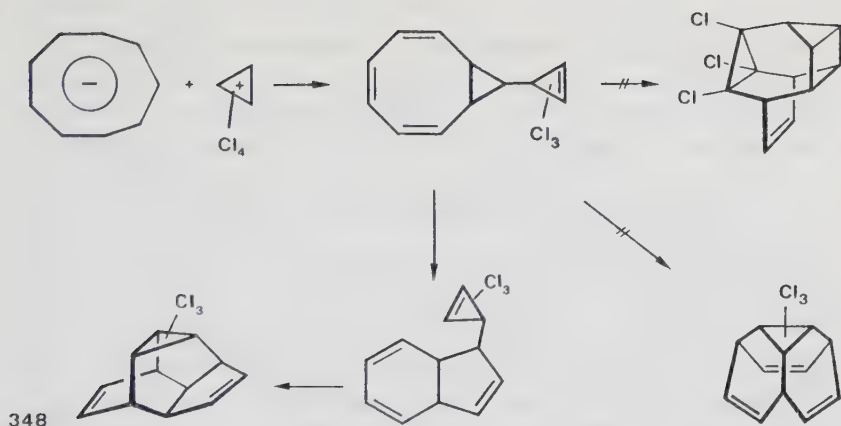


Die idealste Anordnung erreicht man durch Verbrückung von Dreiring und Vierring zu 340. 340 ist einer von 75 $\neq$ möglichen $(\text{CH})_{12}$ -Kohlenwasserstoffen ⁽²³⁸⁾. Ein zu 340 verwandtes Molekül ist das Homosnouten 55, welches in einer $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition in 10 % Ausbeute zu Homodiademan führt ⁽⁶³⁾. Die Photoreaktion von 340 würde je nach dem ob Cyclopropanring oder Cyclobutanring mit der CC-Doppelbindung reagiert zu zwei verschiedenen isomeren $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ -Kohlenwasserstoffen führen, wobei beide interessante Trishomobenzolderivate 344 und 345 sind, deren Thermolyse $(3\sigma \rightarrow 3\pi\text{-Isomerisierung})$ zu den Quinacenanalogen 346 bzw. 347 führen sollte. In 345 war mit der zur $(3\sigma \rightarrow 3\pi)$ -Isomerisierung konkurrierenden Spaltung der reaktiven σ -Bindung des Bicyclopentanteils zu rechnen.



Zur Darstellung von 340 bieten sich mehrere Synthesemöglichkeiten an. Bei einem ersten Versuch war jedoch nur 348 isoliert worden ⁽²³⁹⁾,

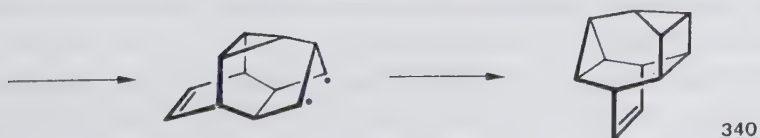
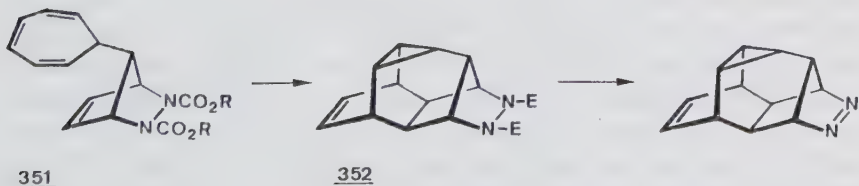
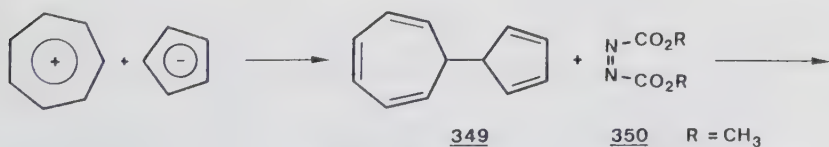
$\neq$ 75 $(\text{CH})_{12}$ -Kohlenwasserstoffen mit einer Doppelbindung.



Wir hatten folgendes, allgemeine Synthesekonzept, wobei wir zwei Synthesewege beschrifteten :

Verknüpfung eines C-7 -Bausteins (Tropiliden-Teil) mit einem C-5 -Baustein (Cyclopentenyl- bzw. Cyclopentadienyl-Teil) zum C-12 -Koh-

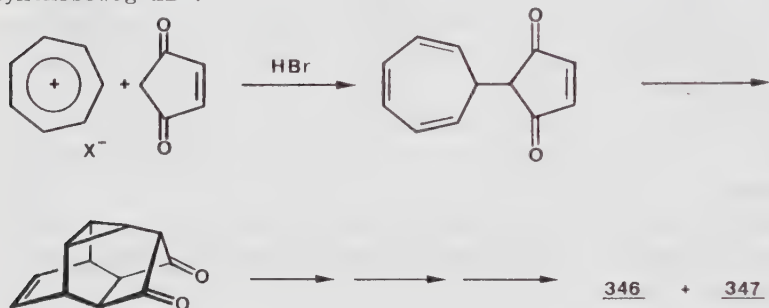
Syntheseweg I :



lenstoffgerüst, dessen intramolekulare Reaktion zu Vorläufern von 340 und durch weitere konventionelle Reaktionsschritte zu 346 selbst führen.

Die Synthesewege sind sehr ähnlich. Beiden gemeinsam ist die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion, die das polycyclische Gerüst liefert. Unterschiedlich sind sie bezüglich des C-5 -Bausteins, welcher bei Syntheseweg I Cyclopentadien-Natrium, bei Syntheseweg II Cyclopentendion-1,3 ist.

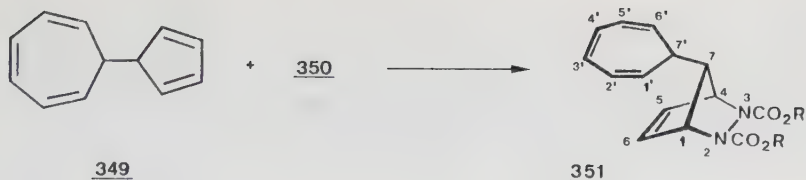
Syntheseweg II :



5.1 Diels-Alder-Reaktion von Dihydrosesquifulvalen mit Azodicarbonester

Wir beschriften zunächst Syntheseweg I, da die Verknüpfung von Tropylium-Kation und Cyclopentadien-anion zum Dihydrosesquifulvalen sowie dessen Diels-Alder-Addukte mit TCNE und N-Phenylmaleinimid bereits beschrieben waren ⁽²⁴⁰⁾, während bei Syntheseweg II nur die Alkylierung von Cyclopentendion mit Tropylium-Kation bekannt war. Die Umsetzung des bei -40°C hergestellten Dihydrosesquifulvalens 349 mit Azodicarbonsäuredimethylester 350 liefert nach Säulenchromatographie ein zähes, gelbes Öl, welchem aufgrund der ^1H -NMR-Daten (siehe Abb. 87) nicht die Struktur des Domino-Diels-Alder-Produktes 352, sondern die des primären Diels-Alder-Adduktes 351 zugesprochen werden muß.

Das 180 MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Produktes weist einige spektrale Besonderheiten auf, welche durch gegenseitige Ent- bzw. Abschirmung von Cycloheptatrienyl-Teil und Diazanorbornen-Teil verursacht



werden. So sind die Brückenkopfprotonen 1(4) -H des Diazanorbornenteils um ca. 2.5 ppm gegenüber unsubstituiertem Diazanorbornendiester tieffeldverschoben, während die 3'(4') -Protonen des Cycloheptatrienteils um ca. 0.3 ppm und die 2'(5') -Protonen sogar um 1 ppm gegenüber unsubstituiertem Cycloheptatrien (241) hochfeldverschoben sind. Die Zuordnung ergibt sich aus Entkopplungsexperimenten.

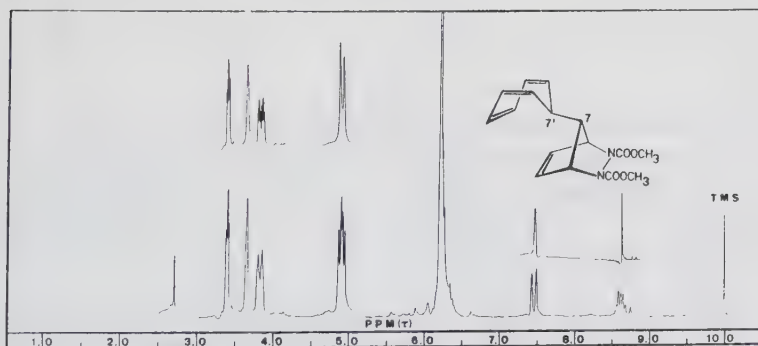


Abb. 87 180 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 351 in CDCl₃

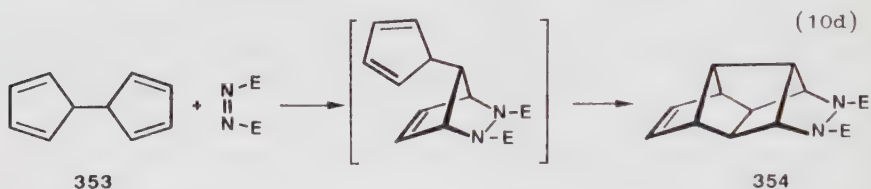
$\tau = 3.44$	m,	5(6) -H	$\tau = 6.24$	br.s.,	-OCH ₃
3.70	m,	1(4) -H	7.48	d,	7 - H
3.87	m,	3'(4') -H	8.63	td,	7' - H
4.95	m,	1'(2',5',6') -H	$J_{7,7'} = 11.5$ Hz		

Das ölige 351 kann trotz mehrfacher PSC und vielen Kristallisationsversuchen nicht in fester Form erhalten und letztlich auch nicht vollkommen von kleinen Anteilen aromatischer Nebenprodukte befreit werden, die möglicherweise säurekatalysiert aus dem Cycloheptatrienteil von 351 gebildet werden.

In einer gleichzeitig und unabhängig von uns durchgeführten Untersuchung zur Synthese von 351 bzw. 359 erhielten PAQUETTE und Mitarbeiter den zu 351 analogen Diäthylester, der gleichfalls nur in Form eines Öls erhalten werden konnte (242).

5.2 Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von 351

Da bei der Umsetzung von 349 mit 350 nur das Primär-Diels-Alder-Addukt 351 erhalten wurde und nicht wie im Falle von 353 gleich

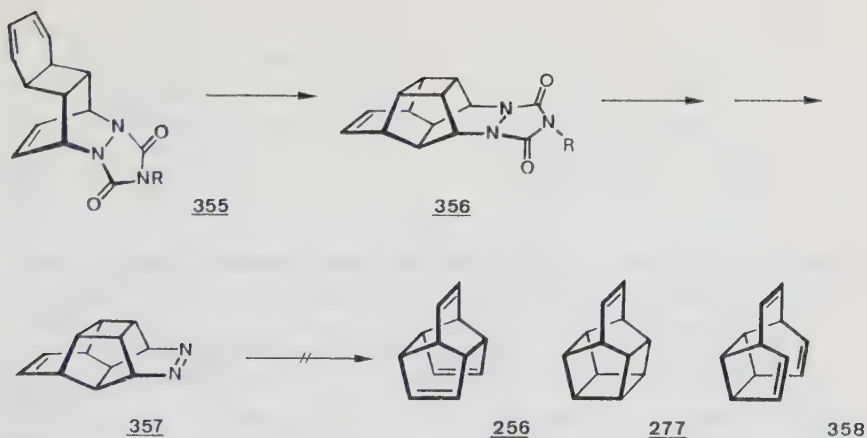


das "Domino"-Diels-Alder-Produkt 354 $\neq$, versuchten wir deshalb unter verschiedenen Reaktionsbedingungen die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion in einem separaten Reaktionsschritt nachzuholen. Ein in diesem Zusammenhang informatives Beispiel ist die Thermolyse von 355 zu 356 (243). Man vergleiche hierzu Kap. 3.3 und Kap. 6.1. Jedoch Versuche, über N_2 -Abspaltung z.B. zu den $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ -Kohlenwasserstoffen 256, 277 oder 358 zu gelangen, scheiterten.

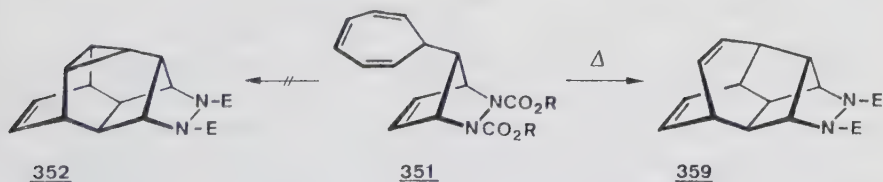
Erhitzt man 353 in Anlehnung an die Thermolysetemperatur von 355 in siedendem Brombenzol bei 155°C unter N_2 -Atmosphäre, so bildet sich neben größeren Anteilen von Polymeren ein neues Produkt, welches allerdings aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums nicht die symmetrische Struktur 352 sondern die unsymmetrische Struktur 359 zuge-

$\neq$ Auch i liefert in einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion unter milden Bedingungen ii (244).





ordnet werden muß. Auch bei niedrigeren Reaktionstemperaturen (Toluol 110 °C, Benzol 80 °C) kann außer **359** kein anderes Produkt nachgewiesen werden.



Aus Konformationsstudien an Molekülmodellen von **351** wird tatsächlich ersichtlich, daß der Diels-Alder-Übergangszustand der zu **359**

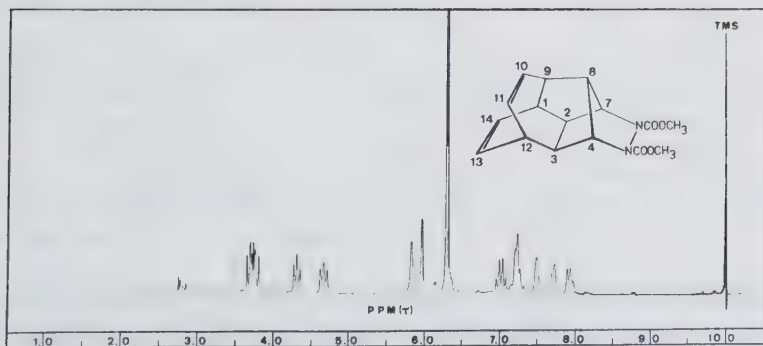


Abb. 88 $^{180}\text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **359** in CDCl_3

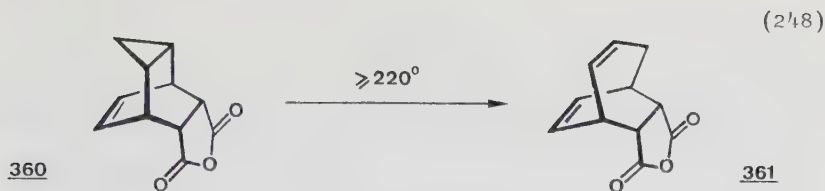
$\tau = 3.74$	m,	11(13) -H	$\tau = 6.32$	s,	$-\text{OCH}_3$
4.32	pst,	14 - H	7.00	m,	12 - H
4.68	pst,	10 - H	7.23	m,	1(9) -H
5.84	m,	7 - H	7.49	m,	8 - H
5.97	m,	4 - H	7.71	m,	2 - H
6.30	s,	$-\text{OCH}_3$	7.93	m,	3 - H

führt vorteilhafter (geringere sterische Wechselwirkung, bessere Überlappung der p-Orbitale) ist, als der, der zu 352 führt.

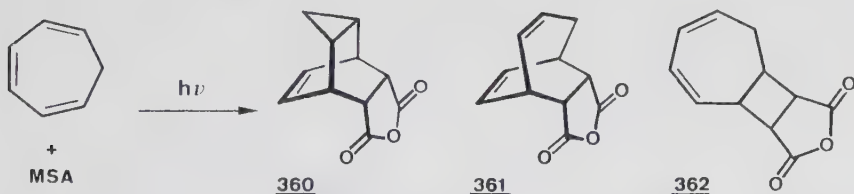
Unsymmetrische (4 + 2) -Additionen wurden bisher unseres Wissens nur bei Tropon, Sesquifulvalenen bzw. Azepinen beobachtet, also bei Systemen, bei denen in 7 -Position ein zusätzliches p-Orbital bzw. freies Elektronenpaar die HOMO-LUMO-Wechselwirkung mit beeinflusst.



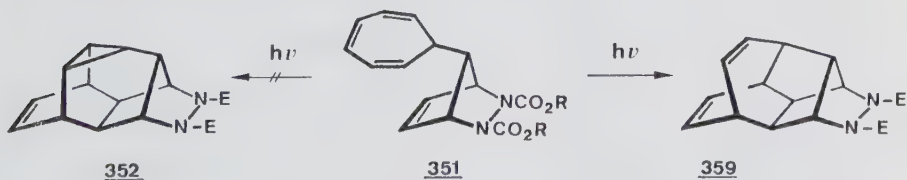
Eine nachträgliche Umlagerung wie sie für 360 bei $\geq 220^\circ\text{C}$ gefunden wurde, ist im Fall 352 $\rightarrow$ 359 auszuschließen, da durch DC-Kontrolle und in NMR-Versuchen bei 80°C kein Zwischenprodukt festgestellt werden konnte.



Bei sensibilisierter Photoanregung von Cycloheptatrien und MSA wird allerdings neben dem "thermischen" Addukt 360 (40 %) auch das unsymmetrische (4 + 2) -Addukt 361 (6 %) gebildet, während das (2 + 2) -Addukt 362 (1,4 %) überraschenderweise nur in geringem Umfang anfällt (249).



Die photochemische Bildung von 360 veranlaßte uns zur Überprüfung des Photoverhaltens von 351, in der Hoffnung, auf diese Weise doch noch zu symmetrischem (4 + 2)-Addukt zu kommen. Doch wie sich zeigte, führt die Benzophenon sensibilisierte Belichtung gleichfalls und überraschend einheitlich zu 359. 352 konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.



Nicht sensibilisierte Belichtung führt unter beträchtlicher Polymerbildung ebenfalls, jedoch in wesentlich schlechterer Ausbeute zu 359.

Um doch noch zu 352 zu gelangen sind Photolysen konformationell fixierter Komplexe des Cycloheptatrienyl-Teils sowie Photolysen in Gegenwart von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (250), Cu-I-X sowie Cu-Triflat (CuO_3SCF_3) (251) geplant.

5.3 Verseifung des Diesters 359

Nach dem weder 351 noch 359 in kristalliner Form zu erhalten waren, lag es nahe, durch Esterverseifung und anschließende Oxidation die kristalline Azoverbindung 363 zu gewinnen. Mit der vierfach molaren Menge KOH in Methanol (20 °C) isoliert man ohne zusätzliche oxidative Bedingungen ein komplexes Produktgemisch, bei welchem es sich nach chromatographischer Trennung um zwei Komponenten stark unterschiedlicher Polarität handelt. Das NMR-Spektrum (siehe Abb. 89) der weniger polaren Verbindung ist mit der Struktur 363 vereinbar, während die polarere Komponente laut ¹H-NMR-Spektrum (siehe Abb. 90) aus einem Gemisch (1 : 1) der beiden isomeren, durch PSC nicht trennbaren Azoverbindungen 364 a/364 b besteht. Die Strukturen werden weiter durch IR- und Massenspektren gesichert.

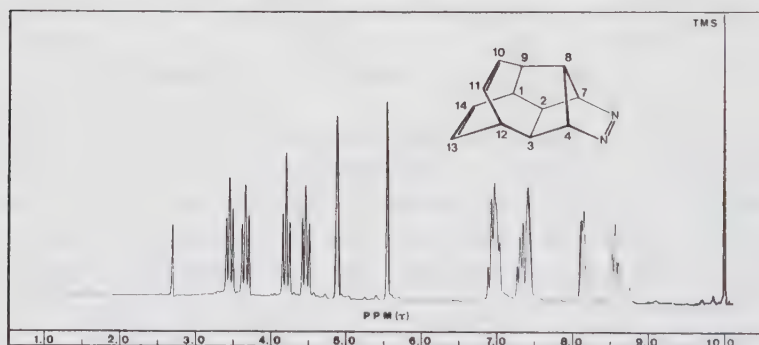
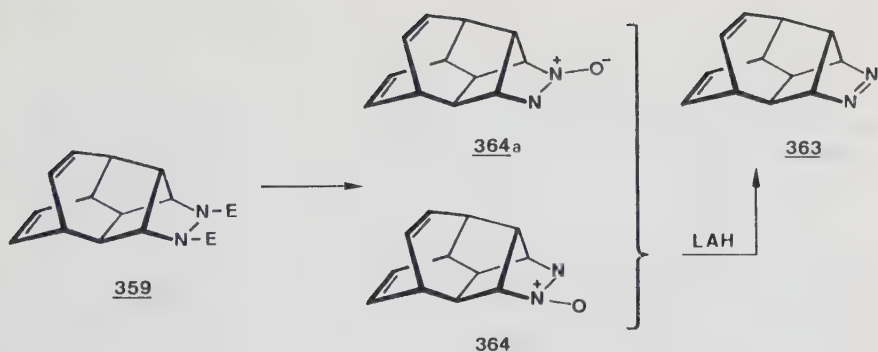


Abb. 89 180 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 363 in CDCl₃

$\tau = 3.45$	pst,	13 - H	$\tau = 5.50$	s,	4 - H
3.67	pst,	11 - H	7.00	m,	1(12) -H
4.22	pst,	14 - H	7.25-		
4.47	pst,	10 - H	7.48	m,	8(9) -H
4.88	s,	7 - H	8.13	d,	2 - H
			8.57	m,	3 - H

$$J_{10,11} = J_{13,14} = 9 \text{ Hz.}$$



Das durch Reduktion mit LiAlH_4 in die Azoverbindung **363** überführbare Gemisch der Azoxyverbindung **364 a/364 b** (252) ist sehr empfindlich gegenüber Säurespuren (CHCl_3 oder SiO_2). Das Gemisch

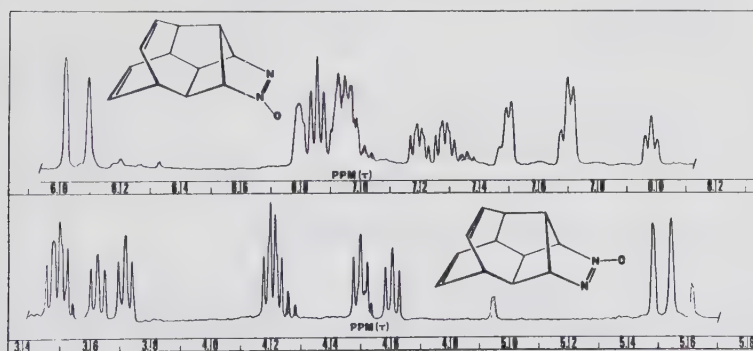


Abb. 90 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **364 a/364 b** in CDCl_3

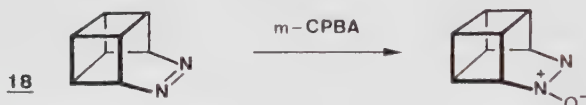
$\tau = 3.44$ - 3.56	mc, 2 olef. -H	$\tau = 6.09$	m, 4 - H
3.62	pst, 1 olef. -H	6.79	m, 1 allyl. -H
3.72	pst, 1 olef. -H	6.85	m, 1 allyl. -H
4.20	mc, 2 olef. -H	6.89-	mc, 2 allyl. -H
4.50	pst, 1 olef. -H	7.00	m, 1 - H
4.61	pst, 1 olef. -H	7.20	m, 1 - H
5.48	m, 4 - H	7.28	m, 1 - H
5.55	m, 7 - H	7.50	m, 1 - H
6.02	m, 7 - H	7.67-	m, 2 - H
		7.73	m, 2 - H
		7.98	m, 1 - H

Die Zuordnung an den Positionen 4(7) in **364 a** bzw. **364 b** ist nicht gesichert.

364 a/364 b läßt sich weder durch PSC noch durch fraktionierende Kristallisation trennen oder anreichern. Auch die Trennung von Azo- und Azoxiverbindung ist problematisch.

Die ungewöhnlich leichte Oxidation einer Hydrazoverbindung zur Azoverbindung durch Luftsauerstoff konnten wir auch schon im Falle von 314 beobachten (vgl. Kap. 4.1), obwohl in der Literatur für diese Zwecke jedoch immer zusätzliche Oxidationsmittel wie MnO_2 , HgO , CuCl_2 , H_2O_2 u.a. (253) verwendet werden.

Außergewöhnlich ist die Bildung der Azoxiverbindungen 364 a/364 b unter diesen milden Oxidationsbedingungen. Zur Oxidation von Azoverbindungen zu den entsprechenden Azoxiverbindungen ist normalerweise Persäure erforderlich z.B. (197).

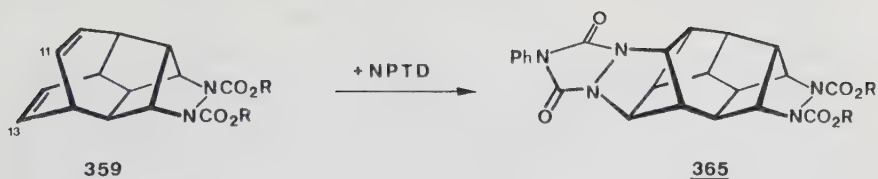


Die Ursachen für diese leichte Oxidierbarkeit von 363 durch Luftsauerstoff sind ungeklärt [†].

5.4 Homo-Diels-Alder-Reaktion in 359

Um vom öligen Diester 359 ein kristallines Derivat zu erhalten und um gleichzeitig weiteren Aufschluß über die olefinische Teilstruktur zu erhalten, setzten wir dieses mit NPTD um in der Hoffnung, ein Homo-Diels-Alder-Addukt zu isolieren. Dabei tritt anfangs eine recht schnelle, später jedoch langsamere Entfärbung der dunkelroten Lösung ein, wobei allmählich ein weißer, amorpher, in allen gängigen Lösungsmitteln schwer löslicher Niederschlag ausfiel, bei dem es sich laut 360 MHz-¹H-NMR-Spektrum (s. Abb. 91) und Analyse um das Homo-Diels-Alder-Addukt 365 handelt.

[†]Die gleichzeitig und unabhängig von uns durchgeführte alkalische Hydrolyse des entsprechenden Diäthylesters in siedendem iso-Propanol führt jedoch zur Hydrazoverbindung, welche anschließend mit CuCl_2 zu 363 oxidiert wird. Azoxiverbindungen wurden keine gefunden (242).



Modellbetrachtungen legen nahe, daß der Dienophilangriff an den Positionen 11(13) stattfindet, da dort der gemessene Abstand d , ca. 2.55 Å eher den entsprechenden Abständen in Norbornadien, Barrelen und Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien 362 vergleichbar ist.

Aus dem 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abb. 91) läßt sich jedoch keine Entscheidung für eines der beiden möglichen Produkte 365 bzw. 366 treffen. Während die Signale der vier zum Stickstoff benachbarten Brückenkopfprotonen sowie die beiden Methylester-Signale gut separiert sind, fallen die restlichen 8 Gerüstprotonen in mehreren komplexen Multipletts zusammen. Die Signale bei $\tau = 5.20$ und 5.32 sind aufgrund des stärkeren induktiven Effekts

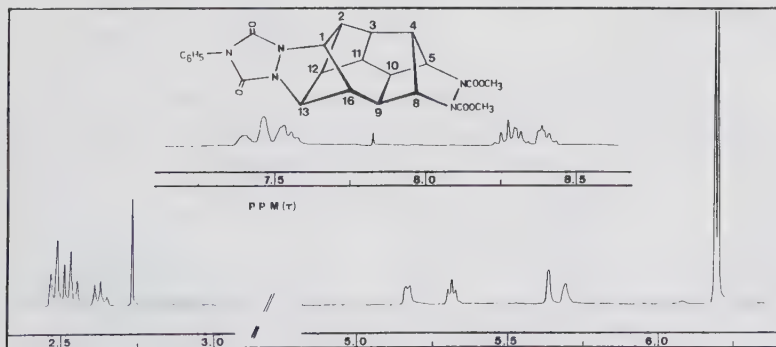


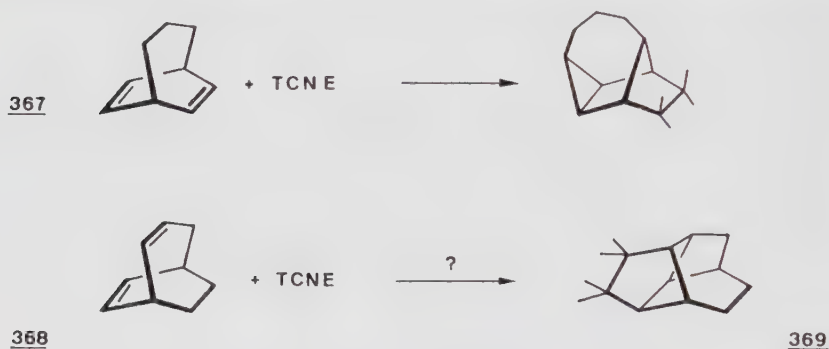
Abb. 91 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 365 in CDCl_3

$\tau = 2.45$ - 2.55	mc,	5 arom. -H	$\tau = 6.18$	s,	-OCH ₃
5.20	m,	1 - H oder 13 - H	6.20	s,	-OCH ₃
5.32	m,	13 - H oder 1 - H	7.37-	mc,	4 - H
5.64	m,	5 - H oder 8 - H	7.60	mc,	4 - H
5.70	m,	8 - H oder 5 - H	8.23-	mc,	4 - H
			8.44	mc,	4 - H

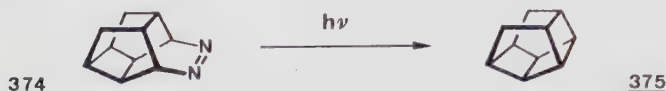
der Phenylimid-Einheit sowie der deutlichen Strukturierung wegen

behinderter Stickstoff-Inversion den Protonen 1 -H und 13 -H, die beiden anderen bei $\tau = 5.64$ und 5.70 den Protonen 5 -H und 8 -H zuzuordnen.

Die Bildung eines Cyclobutanringes bei einer Homo-Diels-Alder-Reaktion wurde bisher noch nicht beobachtet. In einer neueren Arbeit zur Homo-DA-Reaktion ⁽²⁵⁴⁾ wurde zwar Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien 367 mit TCNE umgesetzt, doch dies führt nur zur Bildung eines Cyclopropanringes. Nicht uninteressant erscheint in diesem Zusammenhang, ob auch das Bicyclo[3.2.2]nona-2,6-dien 368 die Homo-Diels-Alder-Reaktion zu 369 unter Cyclobutanringbildung eingehen würde.

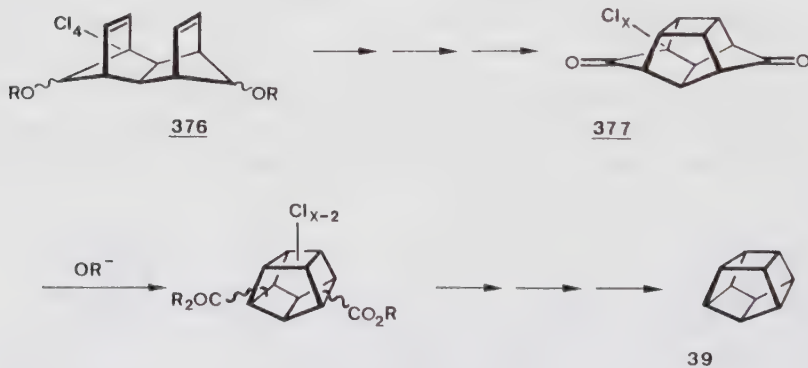


Vor kurzem gelang bei einer Gasphasen-Photolyse der Azoverbindung 374 die N_2 -Eliminierung zum Secopentaprisman 375 (209). Die Vermutung liegt nahe, daß unter den gleichen Bedingungen auch 373 durch photochemische N_2 -Eliminierung zu 39 umgewandelt werden kann.



Unsere Syntheseplanung ging davon aus, daß der letzte Reaktionsschritt zum "PP"-Gerüst wie im Falle der Cubansynthesen (256) und anderer, dem Pentaprisman vergleichbarer Systeme, wie z.B. des Secopentaprismans (260) oder des Pentacyclo[6.4.0.0²,7.0³,12.0⁶,9]-dodecans (198), die bewährte Favorski-Reaktion sein sollte.

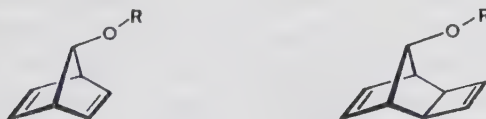
Als Edukt bietet sich 376 an, mit dem für eine zweifache Favorski-Reaktion geeignetem Chlorobishomo-pentaprismandion 377 als Zwischenprodukt.



Potentielle 11,12-Dioxo-endo,endo-dimethanonaphthaline waren publiziert (261), doch hatten alle den Nachteil, daß eine der beiden Oxofunktionen immer eine Etherfunktion war, was für die spätere Einführung einer Keto-Gruppe weniger vorteilhaft erschien als z.B. eine Esterfunktion.

6.1 Darstellung der Dimethanonaphthaline 379, 380 und 381

Wir setzten deshalb die beiden gut zugänglichen Komponenten Tetrachlorocyclopentadienon-dimethylketal 93 und Norbornadien-7-acetat 378 ⁽²⁶²⁾ zur Diels-Alder-Reaktion (10 Tage, 110°C, N₂) ein ^{#1}. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich vier kristalline Produkte isolieren. Zwei endo,endo-isomere Acetate 379 und 380 (57 %), ein exo,endo-Produkt 381 (32 %) sowie ein Bisaddukt an das Norbornadienacetat 382 (11 %). Das Verhältnis von endo/syn zu endo/anti-Produkt ^{#2} (7 : 3) entspricht in etwa dem in der Literatur für vergleichbare Reaktionen publizierten Befunden ⁽²⁶¹⁾. Daß beim "endo-Angriff" des Diens überwiegend die syn-Doppelbindung (C₂/C₃) des 7-Acetoxy-Norbornadiens bevorzugt wird, kann nicht mehr mit sterischer Additionslenkung und qualitativen Frontorbital-Interpretationen erklärt werden, sondern muß auf "lone pair" -Wechselwirkung des in 7 -Position über der Doppelbindung fixierten Sauerstoffatoms mit der betreffenden C₂/C₃ -Doppelbindung zurückgeführt werden.



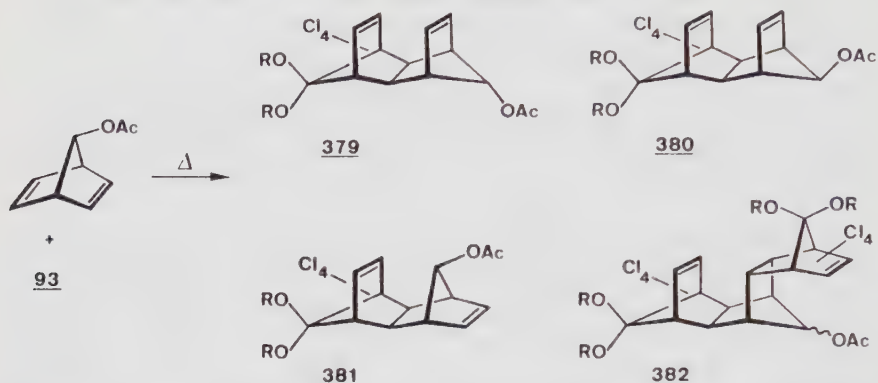
Die räumliche Nähe des elektronenreichen O-Atoms aktiviert die syn-Doppelbindung gegenüber elektrophilen Additionen. PE-spektroskopische Messungen und MINDO/2 -Rechnungen von 7-Oxonorbornadienen unterstützen diese Betrachtungen ⁽²⁶³⁾.

Dieser "through space" -kontrollierte Orbitaleffekt der Additionslenkung bei inversen Diels-Alder-Reaktionen (HOMO_{Dienoph.} / LUMO_{Dien}) ⁽²⁶⁴⁾ wird auch für den bevorzugten endo/syn -Angriff

^{#1} Die Temperatur bei dieser Reaktion wurde nicht höher gewählt, da z.B. 7-tert.-Butoxynorbornadien mit einer Halbwertszeit von 77 h bei 127 °C in tert.-Butoxytropiliden übergeht ⁽²⁶⁵⁾. Für 7-Acetoxy-norbornadien rechneten wir mit ähnlichen Isomerisierungsgeschwindigkeiten.

^{#2} syn/anti bezüglich der Acetoxigruppe.

von Phenylazid an 7-tert.-Butoxy-norbornadien (266) sowie im vergleichbaren Fall des *exo*-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,6-dien-9-ol bei Cycloadditionen (267) als Erklärung herangezogen.



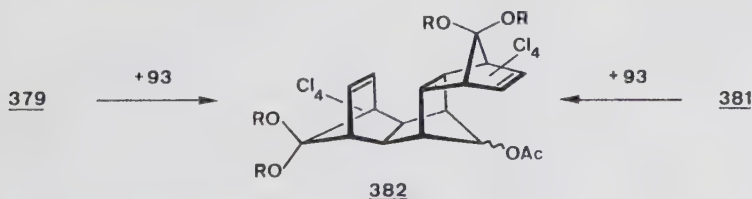
Die Isolierung und Reinigung der vier Produkte **379**, **380**, **381** und **382** war relativ einfach, da diese stark unterschiedliche Löslichkeitsverhalten zeigen. Sie erfolgte durch Kombination von fraktionierter Kristallisation und präparativer Dünnschichtchromatographie. So sind die beiden *endo,endo*-Isomeren **379** und **380** in Ether relativ schwer löslich und fallen beim Verreiben des öligen Rohproduktes nahezu quantitativ aus, während im Filtrat das *exo,endo*-Isomere **381** und das Bisaddukt gelöst bleiben. Letztere lassen sich durch fraktionierte Kristallisation aus CCl_4 gut trennen, wobei aus relativ konzentrierten Lösungen der beiden zuerst das Bisaddukt auskristallisiert. Reines **381** erhält man durch präparative DC der letzten Kristallfraktionen, in denen es sich anreichert. Die beiden *endo,endo*-Isomeren lassen sich ebenfalls durch fraktionierte Kristallisation aus viel Ether trennen, wobei das *syn*-Isomere **380** zuerst auskristallisiert, wohingegen das *anti*-Isomere nur in angereicherter Form ausfällt und zwecks Charakterisierung durch präparative DC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4 = 1 : 1$) gereinigt wurde. Für die Folgechemie der *endo,endo*-Produkte **379** und **380** erübrigt sich eine Trennung, da beide problemlos die photochemische ($2\pi + 2\pi$)-Cycloaddition zu den Bishomopentaprismanen eingehen. Bezüglich der *syn/anti*-Unterscheidung gehen wir davon aus, daß das *syn*-Proton bei höherem Feld zur Resonanz kommt. Wir ordnen deshalb dem Isomeren mit dem τ -Wert 5.47 für 12 -H die *syn*- **379** (siehe Abb. 93), dem mit

$\tau = 5.08$ die anti-Konfiguration 380 (siehe Abb. 92) zu. Im syn-Isomeren werden die 2(7) -Protonen offensichtlich durch den Einfluß der Acetatgruppe zu tieferem Feld verschoben, sodaß sie mit den 3(6) -Protonen in ein Signal bei $\tau = 6.90$ zusammenfallen.

Dem dritten Isomeren, welches photostabil ist, kommt die exo,endo-Struktur 381 zu. Für 12 -H findet man einen τ -Wert von 5.62, was mit der anti-Stellung zur unsubstituierten CC-Doppelbindung bzw. mit dem diamagnetischen Anisotropieeffekt der benachbarten dichlor-substituierten CC-Doppelbindung vereinbar ist.

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Bisadduktes 382 (siehe Abb. 95) kann auf die Stellung der Acetatgruppe nicht zweifelsfrei geschlossen werden. Wahrscheinlich ist es jedoch die anti-Stellung, die aus den Vorläufern 379 oder 381 resultiert. Die Strukturierung läßt vermuten, daß eine endo-Addition und eine exo-Addition von 93 stattgefunden haben, was das relativ scharfe, nur schwach gekoppelte Signal bei $\tau = 7.27$ nahelegt.

Die Bildung des Bisadduktes ist sterisch sowohl aus 379 als auch aus 381 möglich.



Ausblick :

Ausgehend von den zwei 11,12-difunktionellen endo,endo-Isomeren 379 und 380 bietet sich die Möglichkeit zur Synthese der im Vergleich mit 90 interessanten, ringerweiterten bzw. ringverengten Dibenzoverbindungen 384 bzw. 91 über die gleichfalls interessante Dibenzoverbindung 383, wobei aber mit Decarbonylierung gerechnet werden muß.

In der zu 90 homologen Dibenzoverbindung 91 sollte die $(6\pi + 6\pi)$ -Photocycloaddition zum Pentaprismaderivat 385 führen, welches durch Abbaureaktionen leicht zum Grundkohlenwasserstoff umgewandelt werden könnte. In 91 sollten die stereoelektronischen Voraus-

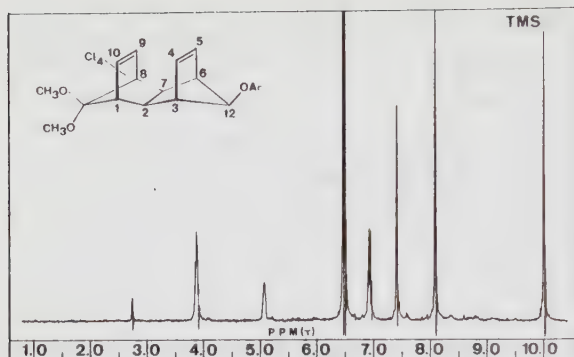


Abb. 92 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **380** in CDCl_3

$\tau = 3.88$	m,	4(5) -H	$\tau = 6.95$	m,	3(6) -H
5.08	m,	12 -H	7.42	m,	2(7) -H
6.47	s,	$-\text{OCH}_3$	8.10	s,	$-\text{O}_2\text{CCH}_3$
6.50	s,	$-\text{OCH}_3$			

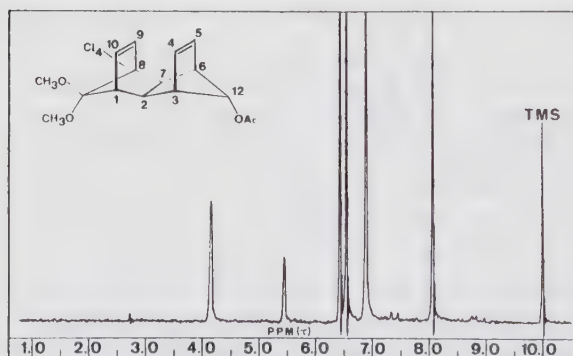


Abb. 93 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **379** in CDCl_3

$\tau = 4.17$	m,	4(5) -H	$\tau = 6.55$	s,	$-\text{OCH}_3$
5.47	m,	12 -H	6.90	m,	2(3,6,7) -H
6.43	s,	$-\text{OCH}_3$	8.07	s,	$-\text{O}_2\text{CCH}_3$

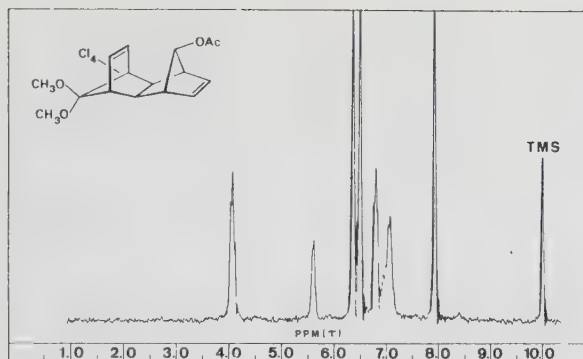


Abb. 94 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 381 in CDCl_3

$\tau = 4.07$	m,	4(5) -H	$\tau = 6.80$	m,	2(7) -H
5.62	m,	12 -H	7.07	m,	3(6) -H
6.37	s,	$-\text{OCH}_3$	7.93	s,	$-\text{O}_2\text{CCH}_3$
6.50	s,	$-\text{OCH}_3$			

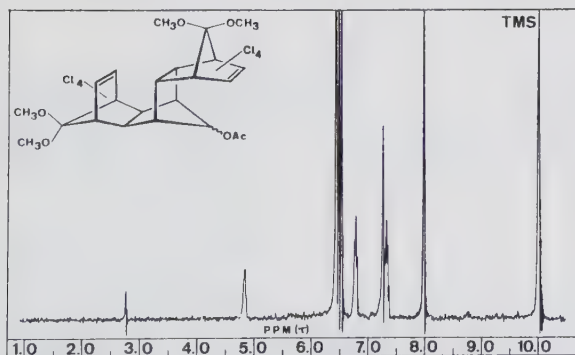
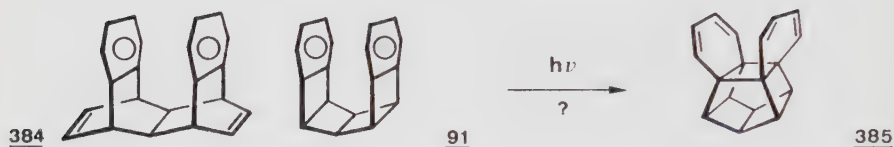
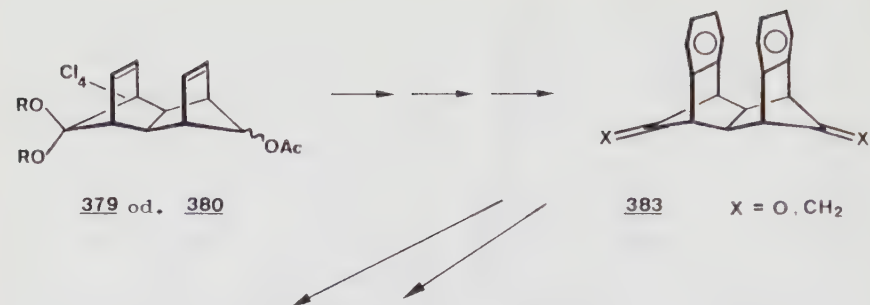


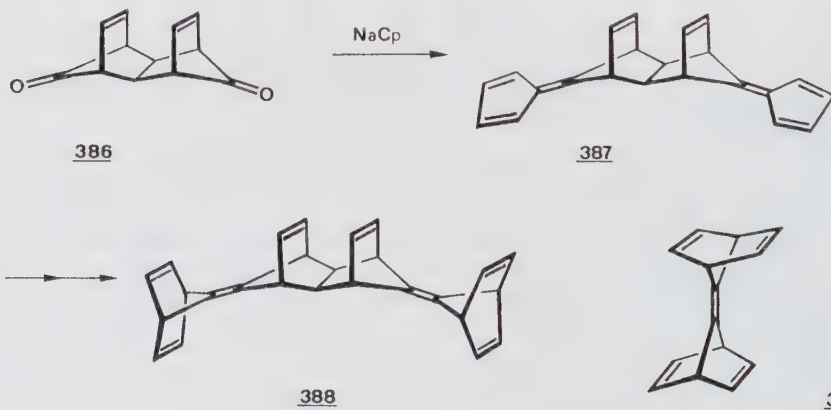
Abb. 95 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 382 in CDCl_3

$\tau = 4.87$	m,	15 -H	$\tau = 6.80$	m,	1(8) -H
6.43	s,	2 $-\text{OCH}_3$	7.27 br.s,		9(14)-H
6.50	s,	$-\text{OCH}_3$	7.33	m,	2(7) -H
6.54	s,	$-\text{OCH}_3$	7.97	s,	$-\text{O}_2\text{CCH}_3$



aussetzungen laut Molekülmodell noch günstiger sein als in 90, doch können nicht abschätzbare "through bond" -Wechselwirkungen über die Cyclobutanringe dem entgegenstehen.

Im Vergleich zu dem in unserem Arbeitskreis bearbeiteten Bisorbornadienyliden 389 erscheint auch das polycyclische Octa-en 388, welches ebenfalls aus den Isodrinderivaten 379/380 über 386 und 387 prinzipiell machbar sein sollte, von besonderem Interesse.



6.2 Photolyse der endo,endo-Dimethanonaphthaline 379 und 380

Wie bei der $(2\pi + 2\pi)$ -Photocycloaddition des Isodrins 47 wurde die $(2 + 2)$ -Cycloaddition aceton-sensibilisiert durchgeführt. Auf die separate Photocyclisierung der beiden Isomere 379 und 380 wurde verzichtet, da aus beiden nach LAH-Reduktion und Oxidation das selbe Produkt 392 entsteht.

Belichtung des Gemisches (7 : 3) in Essigester/Aceton (9 : 1) führt in 97 % Ausbeute zum Gemisch der Bishomopentaprismane 390a und 390b. Das Gemisch zeigt überraschenderweise ein einfaches ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abb. 96). Durch den Wegfall der CC-Doppelbindungen wird die Umgebung für das 12 -H in beiden Isomeren nahezu gleich und auch die exo-ständigen Protonen 2(4,5,7) haben in beiden Isomeren jeweils Cl-Atome als Nachbarn und fallen zufällig in einem Signal zusammen. Auf eine Trennung der Epimere wurde auch hier aus bekannten Gründen verzichtet.

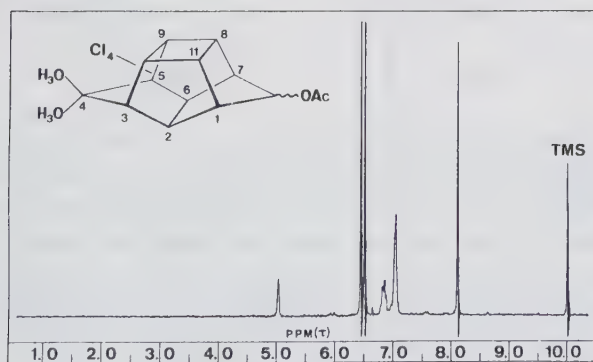
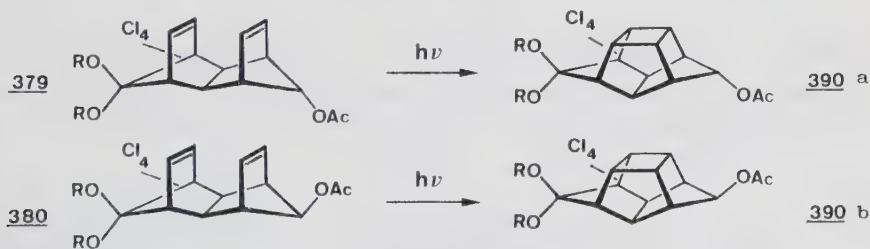
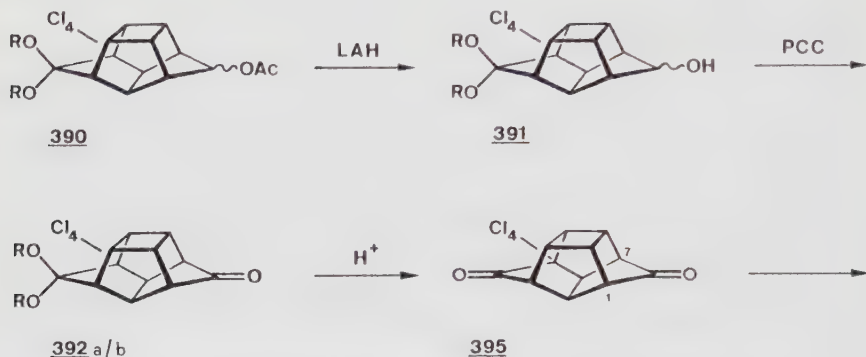


Abb. 96 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 390a und 390b in CCl_4

$\tau = 5.02$	m,	12 -H	$\tau = 6.83$	m,	1(7) -H
6.43	s,	$-\text{OCH}_3$	7.02	m,	2(6,8,11) -H
6.50	s,	$-\text{OCH}_3$	8.10	s,	$-\text{O}_2\text{CCH}_3$

Für die zweifache Favorski-Reaktion muß die Acetat- und die Dimethylketalgruppe jeweils in eine Ketonfunktion umgewandelt werden (siehe Formelschema). Zudem war die Einführung mindestens eines Cl- oder Br-Atoms in die Brückenkopfposition 1 oder 7 notwendig.



Zur Umwandlung der Acetatfunktion in die Alkoholfunktion testeten wir die zwei Möglichkeiten alkalische Verseifung und Reduktion mit LAH, wovon letzteres präparativ bessere Ausbeuten brachte.



Aus dem teilweise kristallinen Gemisch konnte ein Epimer durch Kristallisation aus Methanol rein isoliert werden. Es gelang nicht auch das zweite Epimere ebenfalls in einer ähnlichen Reinheit zu erhalten. Die Stellung der OH-Gruppe im reinen Epimeren konnte nicht geklärt werden (siehe Abb. 97). Eine zweifelsfreie Zuordnung der 6 Brückenkopfprotonen ist nicht möglich. Für die Oxidation mit PCC wurde das Epimerengemisch eingesetzt.

Mit 3 Äquivalenten Pyridiniumchlorochromat (PCC) ⁽²⁶⁸⁾ in CH₂Cl₂ erhält man das Keton **392** in 84 % Ausbeute (siehe Abb. 98).

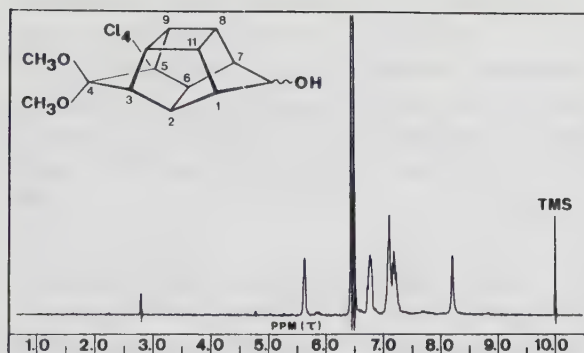


Abb. 97 90 MHz-¹H-NMR-Spektrum von **391a** od. **391b** in CDCl₃

$\tau = 5.63$	m,	12 -H	$\tau = 7.10$	m,	2 H
6.43	s,	-OCH ₃	7.18	m,	2 H
6.48	s,	-OCH ₃	8.20	br.s,	-OH
6.77	m,	2 - H			

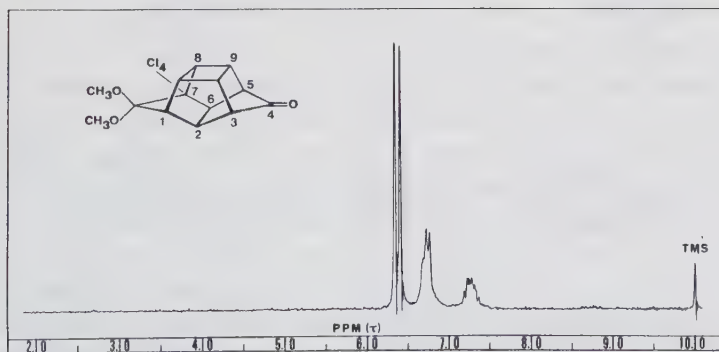
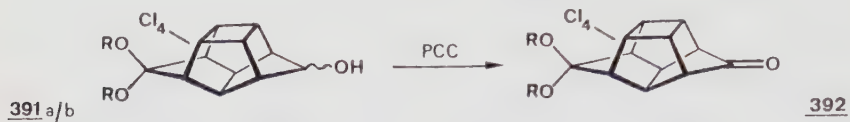


Abb. 98 60 MHz-¹H-NMR-Spektrum von **392** in CCl₄

$\tau = 6.38$	s,	-OCH ₃	$\tau = 6.73$	m,	2 (6,9,10) -H
6.45	s,	-OCH ₃	7.30	m,	3 (5) -H

392 ist gegenüber verdünnter Mineralsäure stabil und bildet auch beim längeren Stehen an der Luft kein Hydrat wie, man es eigentlich erwartet hätte.



Wie aus der Literatur bekannt ist, bilden Ketone die in Nachbarschaft mit elektronenziehenden Gruppen substituiert sind sehr stabile Hydrate und Ketale (Chloral, Ninhydrin etc.), aus denen oft nur schwer wieder die Carbonylverbindung freigesetzt wird, so z.B. auch die dem unseren sehr ähnlichen Käfigverbindungen 393⁽²⁶⁰⁾ und 394⁽²⁶⁹⁾.

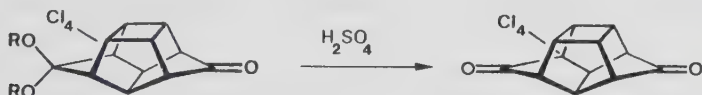


Wir setzten deshalb 392 im Zweiphasen-System $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{konz. H}_2\text{SO}_4$ bei Raumtemperatur im offenen Gefäß um, um zu gewährleisten, daß das sich bildende CH_3OH zusammen mit CH_2Cl_2 langsam verdunstet und so dem Gleichgewicht entzogen wird. Das sich allmählich aus der $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mischung kristallin abscheidende, in allen gängigen Lösungsmitteln schwer lösliche, stark hygroskopische Produkt hat die Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$, und ist laut $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht einheitlich.

Der Verdacht lag nahe, daß unter der Einwirkung von konz. H_2SO_4 möglicherweise eine Gerüstumlagerung stattgefunden hatte. Des-

halb wurden zuerst die vier Chloratome eliminiert (siehe Kap. 6.5). Es fällt letztlich Bishomopentaprisman **402** an. Somit ist klar, daß keine Skelettumlagerung stattgefunden hatte.

Vermutlich ist das durch PSC nicht trennbare Produktgemisch (MS : $M^+ = 324$) ein Isomerengemisch mit unterschiedlichem Cl-Substitutionsmuster, d.h. daß unter den Reaktionsbedingungen (konz. H_2SO_4 !) Halogenwanderung stattgefunden hat.



392

395

Das Dion ist sehr hygroskopisch und bildet schon nach kurzer Zeit durch Wasseraufnahme aus der Luft ein stabiles Hydrat. Das Hydratwasser wird beim Sublimieren ($160^\circ C/20$ Torr) wieder entfernt. Es konnte jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob ein oder zwei Äquivalente H_2O angelagert werden.

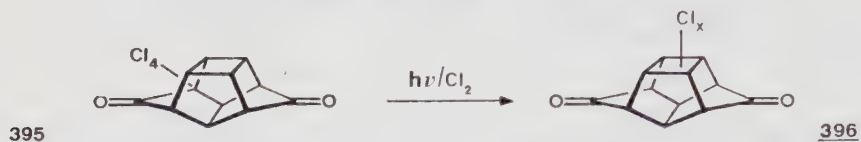
Ein problematischer Schritt war die für die Favorski-Reaktion notwendige Einführung eines oder zweier Chloratome speziell in die Brückenkopfpositionen. Ionische Chlorierung oder Bromierung mit PCl_5 , PBr_3 oder SO_2Cl_2 schieden aus, da zu befürchten war, daß dies primär zur Umwandlung der Ketogruppen in eine Dichlormethylengruppe führen würde. Auch über Brückenkopf-carbanionen verlaufende Chlorierung bzw. Bromierung war auszuschließen, da die dazu erforderlichen Basen (OR^- , $BuLi$ etc.) sich entweder an die Carbonylgruppe addieren oder zu Favorski-Reaktion führen, die aber erst nach erfolgter Halogenierung in den anderen α -Brückenkopfpositionen zur zweiten Ketogruppe erwünscht war.

In Frage kam deshalb nur eine radikalische, photoinduzierte Chlorierung mit elementarem Chlor (270) $\neq$.

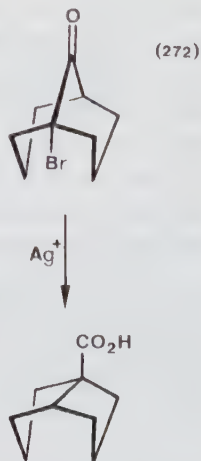
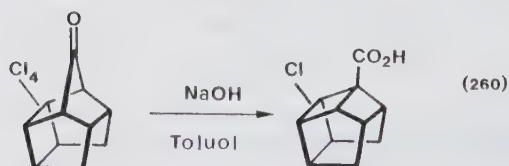
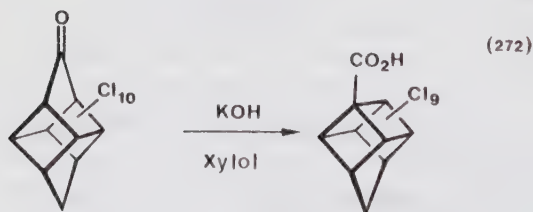
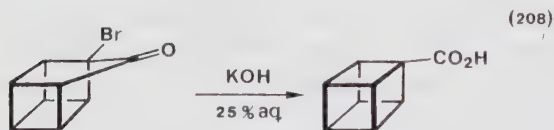
Wegen der hohen Reaktivität der Chloratome war nicht mit einer selektiven Chlorierung in α -Stellung zur Carbonylgruppe zu rechnen.

$\neq$ Die Versuchsdurchführung lehnt sich an diejenige im "Organicum", S. 208, 15. Auflage, 1976, an.

Zudem war bekannt, daß bei Photochlorierung aliphatischer Carbonsäuren und deren Derivate die β -Stellung bevorzugt reagiert⁽²⁷¹⁾. Es erschien deshalb sinnvoll, durch erschöpfende Chlorierung zu gewährleisten, daß tatsächlich in den gewünschten α -Brückenkopfspositionen zu den Ketogruppen Cl-Atome eingeführt werden.



Da das Tetrachlordion 395 schwer löslich war, arbeiteten wir mit einer Suspension in CCl_4 unter äußerer Erwärmung des Reaktionsgefäßes, wobei sich mit zunehmender Reaktionszeit das gesamte Produkt löste. Nach ursprünglich schnellem Chlorverbrauch war dann nur noch geringere Chloraufnahme feststellbar. Die erschöpfende Chlorierung wurde NMR-spektroskopisch kontrolliert. Die Reaktion wurde abgebrochen, als eine 400 mg Probe des von CCl_4 weitgehend befreiten Produktgemisches nur noch minimale Protonenresonanz

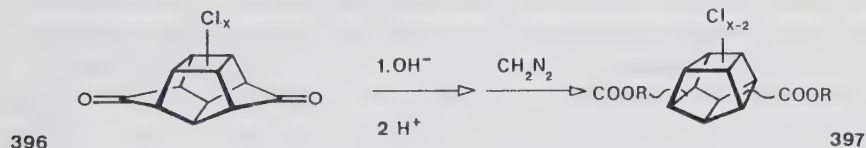


zeigte. Das Produkt erwies sich, wie erwartet, nach Säulenchromatographie und PSC als nicht einheitlich.

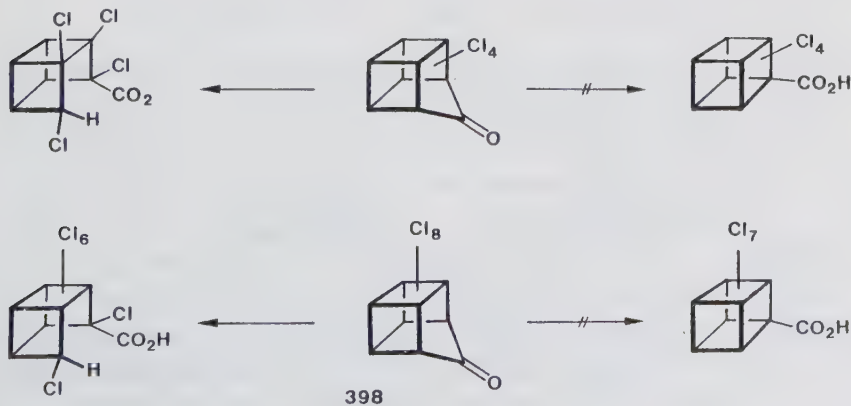
Als Nebenreaktion kam α -Spaltung an den Carbonylgruppen in Frage. Zunächst konnten durch Elution mit CH_2Cl_2 polychlorierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Hexachloräthan und (Schmelzpunktsvergleich) höhere, welche sich durch radikalische Dimerisierung bzw. Polymerisierung aus CCl_4 gebildet hatten abgetrennt werden. Das dann mit Ether eluierte, wesentlich polarere, nicht kristallisierbare Produktgemisch wurde nach NMR- und IR-spektroskopischer Prüfung für die Favorski-Reaktion eingesetzt (272).

Wir testeten zunächst die Bedingungen, die bei den Cubansynthesen verwendet wurden, also 25 %ige bzw. 50 %ige, wässrige KOH-Lösung (208). Doch aus den dunkelbraunen Reaktionsgemischen ließen sich nach Neutralisation mit HCl durch Ether (kontinuierl. Fl.-Extraktion) nur noch minimale Mengen organischen Produktes isolieren, wovon sich wiederum nur ein geringer Teil mit Diazomethan verestern ließ.

Doch das nach PSC isolierte Produkt hat laut ^1H -NMR-Spektrum nicht die Struktur des gesuchten Pentaprismandicarbonsäureesters 397.



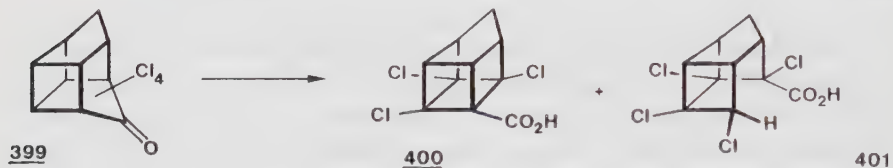
Weitere Versuche in KOH/Toluol und KOH/THF führten zu ähnlichen



Ergebnissen. Bemerkenswert war jeweils, daß nach der Reaktion nur noch geringe Mengen organischen Produkts aus der angesäuerten Reaktionsmischung extrahierbar waren. Möglicherweise sind für das Scheitern der Reaktion ähnliche Nebenreaktionen verantwortlich wie sie DAUBEN ⁽²⁷³⁾ bei ähnlichen Favorski-Reaktionen fand. Auch für Octachlor-homocubanon 398 wird keine Ringverengung gefunden ⁽²⁷⁴⁾.

Andererseits beobachtet er bei der etwas weniger gespannten, jedoch ähnlichen Verbindung 399 unter sonst gleichen Bedingungen das ringverengte 400 neben dem ringgeöffneten Produkt 401.

(273)



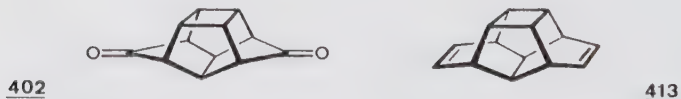
Als Gründe für das Scheitern der Favorski-Reaktion bei 398 und 399 werden Ringspannungseffekte und Stabilität der Chlorcarbanionen genannt.

Nach dem Scheitern unserer Bemühungen zur Pentaprisman-Synthese auf diesem Wege, suchten wir anderweitig zum Ziel zu gelangen (siehe Formelschema S. 256).

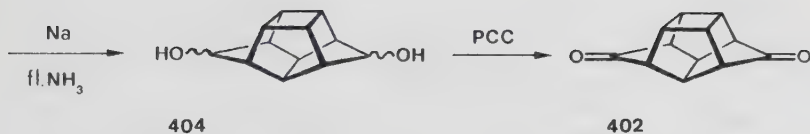
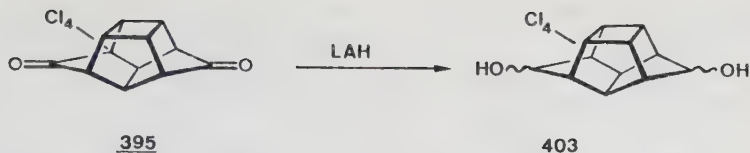
6.3 Synthese von Bishomopentaprisman-dion 402

6.3.1 Aus Tetrachlordion 395

Eine von mehreren möglichen Alternativsynthesen für Pentaprisman führt über das Dion 402 und das Dien 413.



Wie bereits erwähnt, war nach der Entketalisierung von 392 mit konz. H_2SO_4 eine Gerüstumlagerung vermutet worden. Die im Zusammenhang damit durchgeführten Abbaureaktionen führten zum Dion 402.

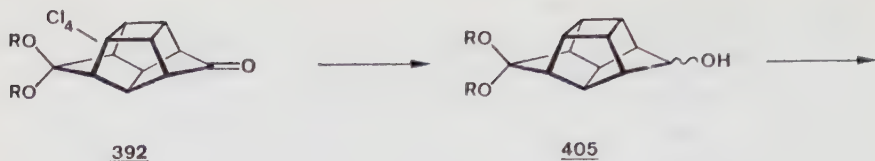


Die Enthalogenieierung mit Li/tert.-Butanol in THF führt möglicherweise wegen dabei eintretender Favorski-Reaktionen bzw. Nebenreaktionen, nur zur Isolierung geringer Mengen organischen Produkts. Dies wird vermieden, wenn vorher mit LiAlH_4 die Ketofunktion reduziert wird. Das dabei entstehende Gemisch der epimeren Diole 403 wurde nicht weiter charakterisiert, sondern einer Enthalogenieierungsreaktion mit Na/fl. NH_3 zugeführt. Auch das hierbei entstehende Epimerengemisch 400 wurde ohne weitere Charakterisierung nach einfacher Reinigung zur Oxidation mit PCC eingesetzt. Dies führte zum gut kristallisierenden Dion 402 mit C_{2v} -Symmetrie (siehe Abb. 100 Seite 247). Über diese Sequenz konnte 402 in einer Gesamtausbeute von 47 % hergestellt werden.

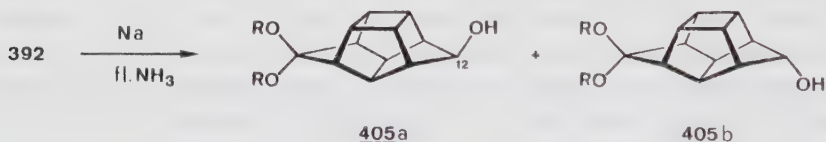
6.3.2 Dion 402 aus 392

Eine um 1 Stufe kürzere, nach ähnlichem Syntheschema verlaufende Synthese geht von 392 aus, was die Entketalisierung mit konz. H_2SO_4 vermeidet und statt dessen auf die letzte Stufe verlegt, die mit verdünnter Mineralsäure schonender und mit besserer Ausbeute verläuft.

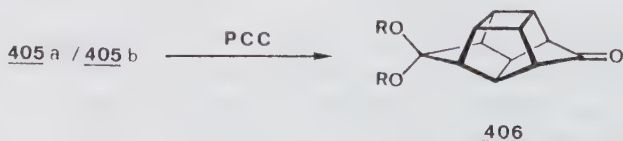
Auf die LiAlH_4 -Reduktion kann verzichtet werden, da in 392 der α -Halogenketonteil noch als Ketal geschützt vorliegt und deshalb bei der Reduktion mit Na/fl. NH_3 keine Gefahr einer Favorski-Reaktion besteht.



Da in 392 außer den vier Chloratomen auch die Carbonylfunktion unter den gewählten Bedingungen reduziert wird, war mit einem Epimerengemisch zu rechnen.



Das ölige Gemisch 405 a/405 b neigt nur langsam zur Kristallisation und scheint sich schon mit Säurespuren aus der "Laborluft" zum entsprechenden Keton umzusetzen. Das selbe gilt auch für das Keton 406. Eine Charakterisierung war deshalb schwierig. Zum 90 MHz-¹H-NMR-Spektrum des Epimerengemisches siehe Exp. Teil, Seite 349. Aus dem Rohproduktspektrum konnte durch Integration der 12 - H Protonen auf ein Epimerengemisch von 2 : 1 geschlossen werden.



Die Oxidation mit PCC führt in 79 % Ausbeute zum Bishomopentaprisman-dion-monodimethylketal 406.

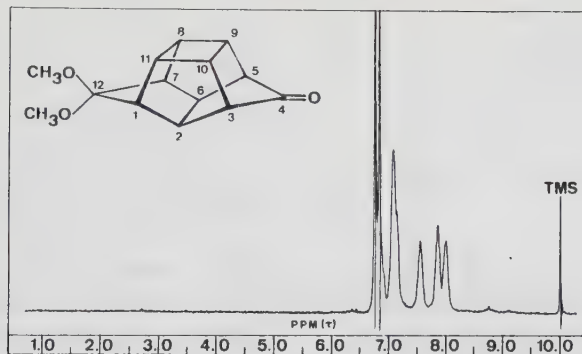
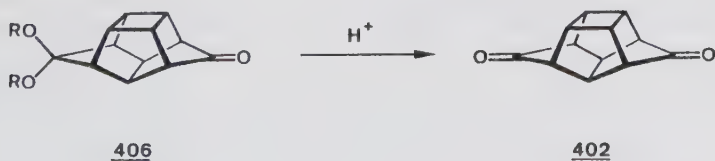


Abb. 99 90 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 406 in CCl₄

$\tau = 6.75$	s,	-OCH ₃	$\tau = 7.55$	m,	2	H
6.83	s,	-OCH ₃	7.87	m,	2	H
7.07	m,	4 - H	8.00	m,	2	H

Da 406 beim Stehen an der Luft 402 liefert, war die Entketalisierung mit 10 % H₂SO₄/CH₂Cl₂-Emulsion problemlos. Das ¹H-NMR-Spektrum (siehe Abb. 99) des isolierten Produktes (95 %) war mit dem auf dem anderen Weg hergestellten Dion 402 (siehe Kap. 6.5.1) identisch.



¹H-NMR-Daten von 402 : $\tau = 6.77$ m, 8(9,10,11) -H
6.88 m, 2(6) -H
7.80 m, 1(3,5,7) -H

Die Zuordnung in 402 ergibt sich durch Vergleich mit strukturähnlichen Ketonen wie Quadricyclanon 407 (262) und Homopentaprismanon 408 (275).

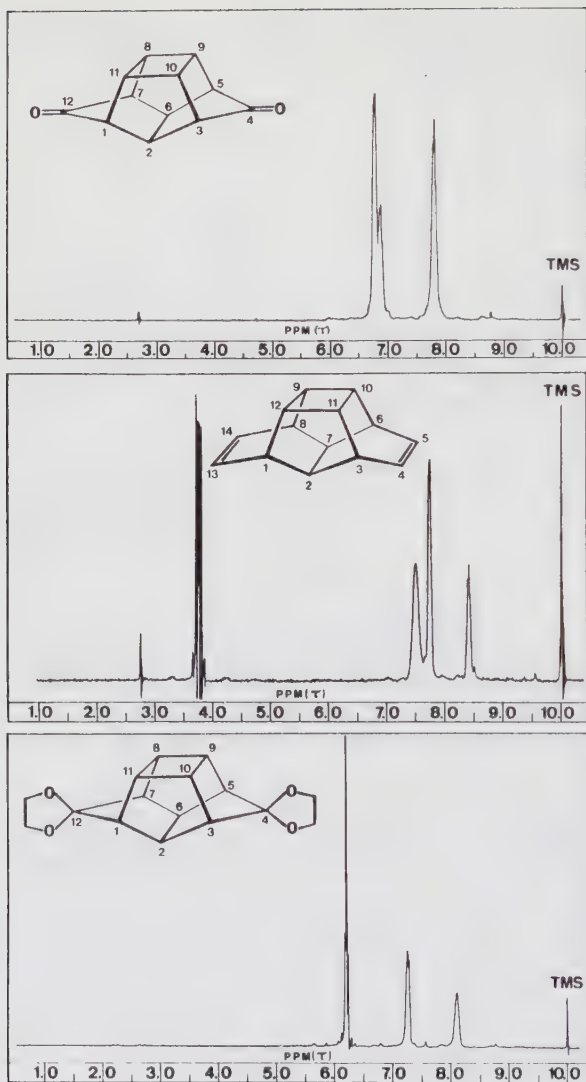
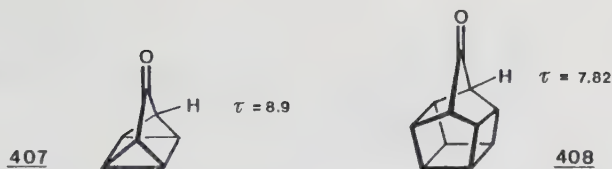


Abb. 100 90 MHz- ^1H -NMR-Spektren von 402 (CDCl_3),
413 (CDCl_3) und 409 (CCl_4).



Bemerkenswert ist der ^1H -NMR-Vergleich zwischen dem Dion 402 und dem Dien 413 (siehe Abb. 100).

Im Zusammenhang mit den Pyrolyseversuchen bei Bishomopentaprismanen (276) (vgl. Kap. 6.6) war ein Bisketal des Dions 402 erwünscht. Die Ketalisierung des Dions mit Ethylenglykol nach Standardverfahren war problemlos und lieferte das Bisketal 409 in 84 % Ausbeute.



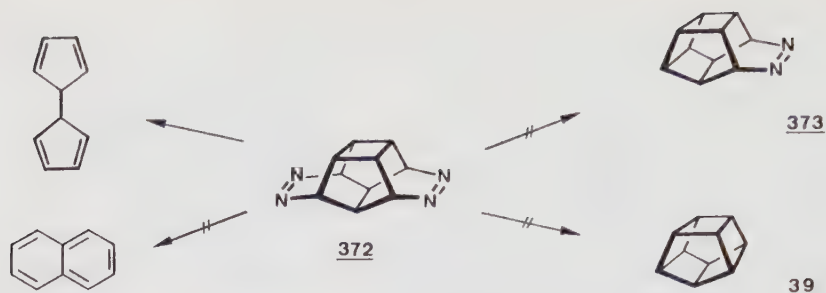
Das 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 409 (siehe Abb. 100, Seite 247) beweist eindeutig die Struktur, doch eine Zuordnung der Signale ist nicht zweifelsfrei, da im Signal bei $\tau = 7.27$ sechs Protonen zufällig zusammenfallen, wobei es sich um die 2(6) -Protonen und 1(3,5,7)- oder 8(9,10,11) -Protonen handelt.

^1H -NMR-Daten von 409 :

$\tau = 6.20$	m,	(-O-CH ₂ -CH ₂ -O-)
7.27	m,	6 - H
8.10	m,	4 - H

6.4 Pyrolyse und Photolyse von 402

Dion 402 ist mit der Bisazo-verbindung 372 isoster. Pyrolyse von 372 bei 420 °C führt weder zur Monoazoverbindung 373 noch zu Pentaprisman 39, sondern nur zu 9,10-Dihydrofulvalen als einzigem identifizierbaren Produkt (258). Dihydronaphthalin bzw. Naphthalin konnten nicht nachgewiesen werden.

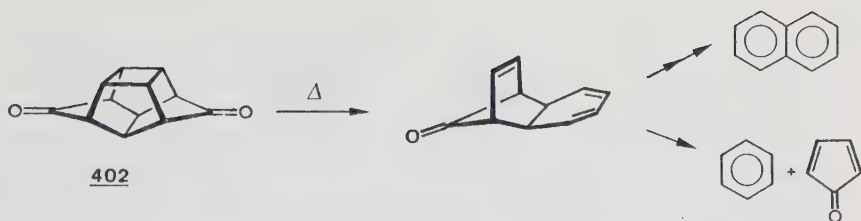


Das Dion ist bis 600 °C stabil, erst ab 700 °C tritt Fragmentierung ein [†]. Pentaprisman, von welchem man ein breites Singulett ähnlich wie bei Secopentaprisman (209) um $\tau = 7.00$ erwartet, war in dem bei -190 °C aufgefangenen Pyrolysat nicht mit Sicherheit nachweisbar. Allerdings finden sich im ¹H-NMR-Spektrum bei $\tau = 6.70$ und $\tau = 6.83$ zwei schwach strukturierte Signale, die 39 zugehören könnten. Ihre Intensität ist jedoch sehr gering. Überraschend war, anders als bei der Bisazoverbindung 372, die Bildung von Dihydronaphthalin bzw. Naphthalin, monomerem Cyclopentadien und Benzol im Verhältnis (2 : 3 : 1) (ca. 60 %), neben anderen geringfügigen, nicht identifizierten Bestandteilen.

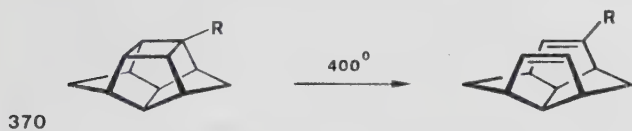


Das bedeutet, daß das Dion nach einem anderen Fragmentierungsmechanismus zerfällt (siehe Pfeile) als die Bisazoverbindung 372. Neben dem zum Dihydronaphthalin führenden Zerfall konkurrieren gleichzeitig noch ein zweiter und dritter Mechanismus, der die Produkte Cyclopentadien und Benzol erklärt. Für letzteren scheint der folgende plausibel, jedoch konnte monomeres bzw. dimeres Cyclopentadienon nicht sicher nachgewiesen werden.

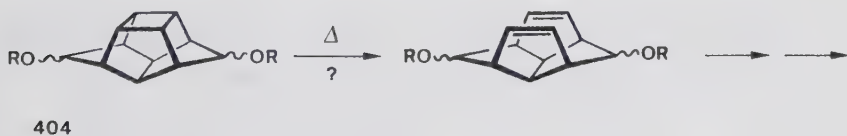
[†] Für die Durchführung der Pyrolyseexperimente danke ich
Frl. Dr. G. Mc Mullen.



Die für den Kohlenwasserstoff 370 gefundene Cyclobutanring-Spaltung⁽²⁷⁶⁾ ist im Falle des Dions nicht wahrscheinlich.

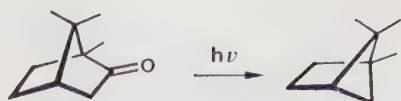


Doch für entsprechend gegen Decarbonylierung geschützte Derivate des Dions, wie Ketale z.B. 409 oder Diole 404 eröffnet sich über deren Pyrolyse und Ringerweiterung ein Weg zu Quinacenanalogen wie 410.



Photolyse von 402 :

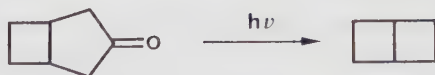
Da photochemische Decarbonylierungen aus gesättigten polycyclischen Ketonen bekannt sind⁽²⁷⁷⁾, untersuchten wir auch die Photolyse des Dions 402, in der Hoffnung auf diesem Wege zu Pentaprisman zu gelangen. Die Belichtung von 1 mmol Dion 402 in gereinigtem n-Pentan (150 W Hg-Hochdruckbrenner, Quarzfilter) führt zwar zur raschen



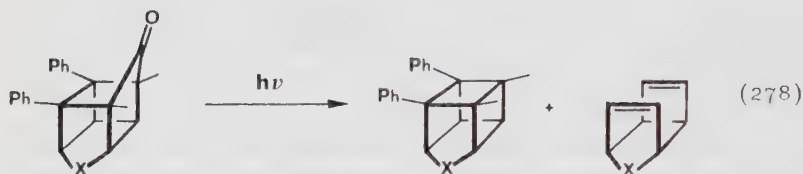
(277)



(277)

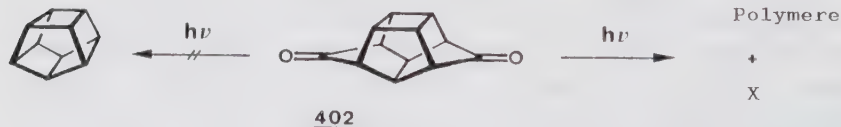


(277)



(278)

CO-Entwicklung und Umsetzung des Dions (nach 4 Stunden war die CO-Entwicklung beendet, ca. 22 ml) doch nach vorsichtigem Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Kolonne konnte im Rückstand außer beträchtlichen Mengen Polymeren kein Pentaprisman nachgewiesen werden. Lediglich eine Komponente mit Signalen bei $\tau = 2.95$ und $\tau = 7.68$ (ca. 5 %) konnte nach Chromatographie (SiO_2 , n-Pentan) angereichert werden, deren Struktur jedoch wegen Substanzmangel nicht aufgeklärt werden konnte.



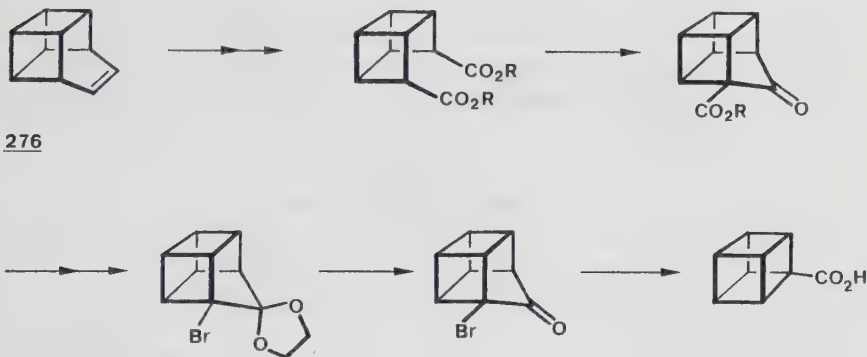
402

Unter modifizierten Photolysebedingungen (Gasphase !) könnte es jedoch wie bei der Azoverbindung 374 (s. S. 229) gelingen, doch noch über das Dion 402 zu Pentaprisman zu gelangen. Derartige Photolysen sind geplant.

6.5 Synthese des Diens 413

6.5.1 Ringerweiterung von 402 mit CH_2N_2

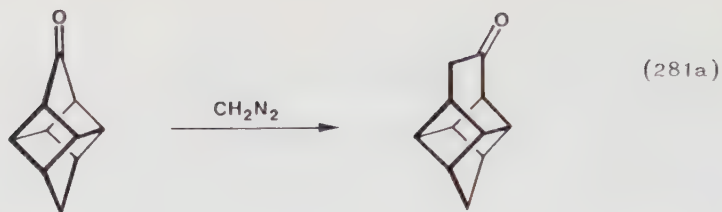
Ein Alternativzugang zum Pentaprisman 39 bietet sich in Anlehnung an die von MASAMUNE berichtete Cuban-Synthese aus Basketen 276 an (279).



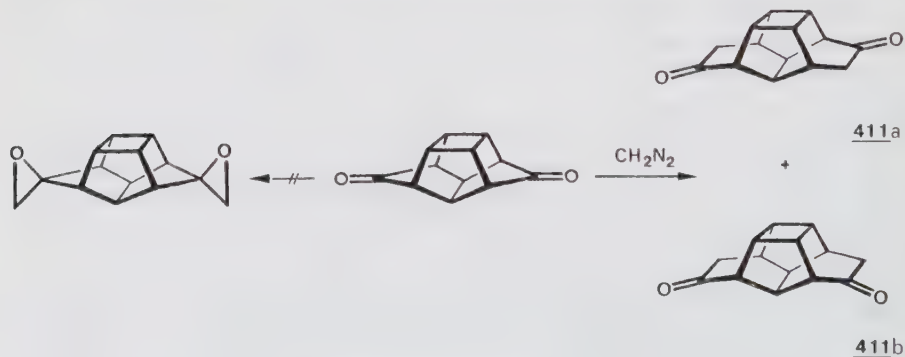
Wir versuchten deshalb nach dem Scheitern des ersten Versuches aus dem gut zugänglichen Dion 402 durch Ringerweiterung und Umwandlung der Ketogruppe zum Dien 413 zu gelangen, um dann auf ähnlichem Wege zur gezielten Darstellung einer Dibrom-dion-Verbindung 414 zu kommen (siehe Formelschema S. 256).

Für Ringerweiterungen in polycyclischen Systemen findet man in der Literatur häufig die Tieffeneau-Umlagerung (280) und die direkte Methode mit Diazomethan (281). Die Ringerweiterung mit Diazomethan hat den Vorteil in einem Reaktionsschritt zum gewünschten Produkt zu führen, während die Tieffeneau-Umlagerung über Cyanhydrierung (NaCN , HCN !) und Diazotierung umständlicher ist und zudem keine besseren Gesamtausbeuten liefert. Wir benutzten deshalb die Diazomethan-Methode, da diese gerade bei der Ringerweiterung vom [2.2.1] - zum [2.2.2] -System gute Ausbeuten ergibt, wie an folgenden Beispielen demonstriert wird. Auch das weniger gespannte Adamantanon reagiert glatt zum Homoadamantanon.

Die Umsetzung des Dions 402 mit zwei Äquivalenten Diazomethan in Ether bei Raumtemperatur führt unter N_2 -Entwicklung mit 82 % Ausbeute zum Gemisch der isomeren Dione 411 a und 411 b. Epoxidbil-



dition (CH_2N_2 -Addition an die Carbonylgruppen) sowie die im Falle des Bishomocubanon beobachtete Sekundäraddition (281a) eines zweiten Ketonmoleküls an das C-Atom des Diazomethans, wurden nicht beobachtet.

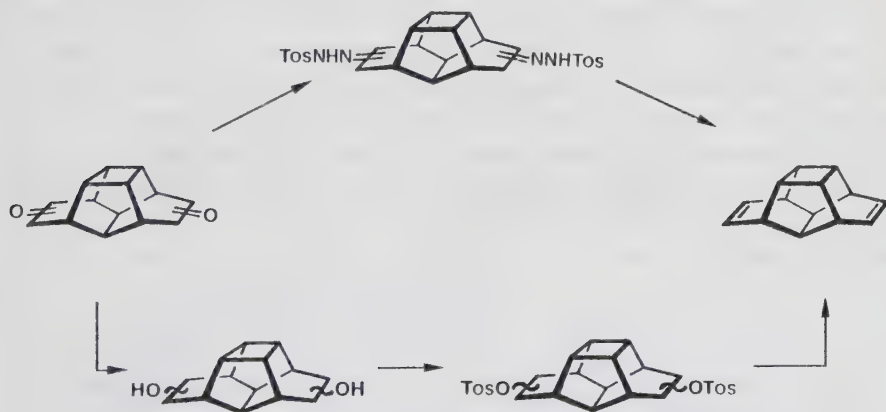


Das 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abb. 200, s. Exp. Teil) zeigt, daß es sich um ein (1 : 1)-Gemisch von 411 a und 411 b handelt. Trotz unterschiedlicher Polarität der beiden Isomere gelang weder

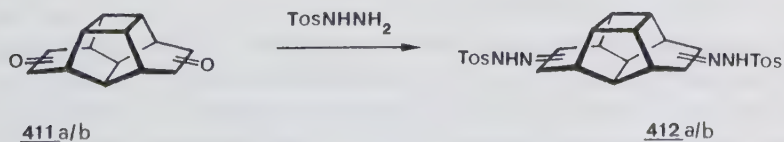
durch fraktionierende Kristallisation noch durch PSC eine Trennung. Doch für die weiteren Reaktionen war dies auch nicht erforderlich.

6.5.2 Darstellung des "Käfig" - diens 413

Modifizierte Bamford-Stevens-Reaktion führt, wie am Beispiel der Homobarrelen-Synthese ⁽²¹⁶⁾ gezeigt, beim [2.2.2]-System zu guten Ausbeuten. Die Einführung der zwei CC-Doppelbindungen auf diesem relativ kurzen Weg wurde der um eine Stufe längeren über LiAlH_4 -Reduktion, Tosylierung und Dehydrotosylierung vorgezogen.

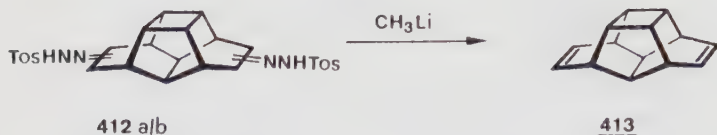


Die Umsetzung des Gemisches von 411 a und 411 b mit zwei Äquivalenten Tosylhydrazin in siedendem Ethanol ergibt in 73 % Ausbeute die Bistosylhydrazone 412 a/412 b (^1H -NMR-Spektrum siehe Exp. Teil).



Mit einem Überschuß CH_3Li bei Raumtemperatur gewinnt man nach 24 stündiger Reaktionszeit unter einfacher Aufarbeitung (SC , SiO_2 ,

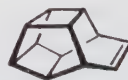
n-Pentan) ein farbloses Öl, (29 %), welches laut ^1H -NMR-Spektrum das gewünschte $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ -Dien 413 zu 85 % enthielt.



Das 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 413 (siehe Abb. 100, Seite 247) zeigt das für das 2.2.2 octen-Gerüst typische Olefinsignal. Im Übrigen fällt die hohe Lage der 2(7)-Protonen ($\tau = 8.40$) auf, die damit gegenüber den entsprechenden Protonen im Dien 402 ($\tau = 6.88$) (siehe Abb. 100, Seite 247) durch den zweifachen diamagnetischen Anisotropieeffekt der CC-Doppelbindungen um 1.5 ppm hochfeldverschoben sind. Auch die Cyclobutanprotonen werden entsprechend beeinflusst, während die allylischen Brückenkopfprotonen um ca. 0.3 ppm tieffeldverschoben werden.

NMR-Daten von <u>413</u> (CDCl_3) :	$\tau = 3.73$	m, 4(5,13,14) -H
	7.50	m, 1(3,6,8) -H
	7.72	m, 9(10,11,12) -H
	8.40	m, 2(7) -H

Im vergleichbaren $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ -Kohlenwasserstoff 277 (⁸⁵) (siehe Kap. 3.4) kommen die Cyclobutanprotonen 1(4,5,8) -H bei $\tau = 7.39$, die allylischen Brückenkopfprotonen 9(12) -H bei $\tau = 7.18$ zur Resonanz.

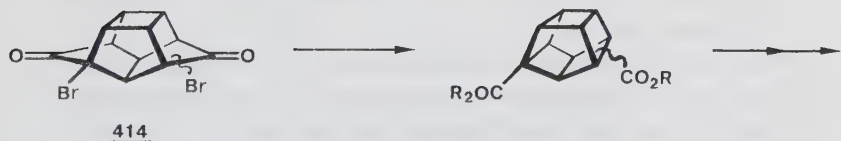
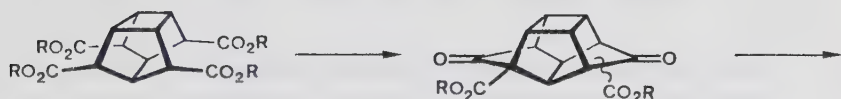
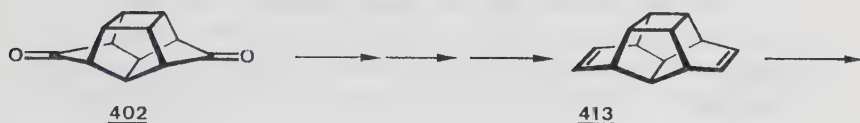
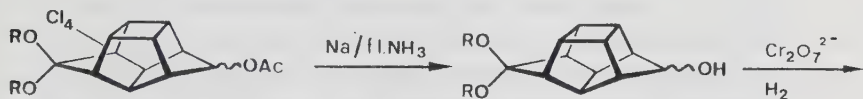


277

Die gegenüber der Homobarrelen-Synthese vergleichsweise geringe Ausbeute von 19 % nach präp. Gaschromatographie kann damit erklärt werden, daß es sich um ein Bistosylhydrazon handelt, welches zudem möglicherweise aufgrund seiner Schwerlöslichkeit in Ether nicht quantitativ umgesetzt wurde. THF als Lösungsmittel könnte hier eventuell eine Ausbeuteverbesserung bringen.

Die weiteren Reaktionsschritte zum Pentaprisman (siehe Formelschema) konnten aufgrund von Substanzmangel nicht mehr durchgeführt werden.

Die folgende, kürzere Synthese für das Dion 402 sollte die Voraussetzungen für die geplante Fortführung unserer Bemühungen verbessern.



III. Zusammenfassung

1. Durch Photolyse des dargestellten Homodien 48 gelang erstmals eine $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition in einem 1,6-Dien -Gerüst.
2. Die Gasphasenpyrolyse von 49 führt nicht zum $(2\sigma + 2\sigma)$ -Cycloadditionsprodukt 74, sondern unter 1,2 - H -Wanderung zum isomeren "Käfig" -Kohlenwasserstoff 73 .
3. Die PE-Analyse der Verbindungen 44, 48, 81 und 82 ergibt in Übereinstimmung mit den günstigeren stereoelektronischen Parametern sowohl im Dien 44 als auch im Homodien 48 größere β -Parameter als im Bicyclo[2.2.1] -heptadien-System.
4. Die Darstellung der zu 48 analogen Heterohomodiene 137 und 138 scheiterte wahrscheinlich an der ausgeprägten Trans-anularreaktivität im endo,endo-"Dimethanonaphthalin" -System.
5. Durch Benzannelierung an 98 gelang in einer 5 -stufigen Synthese die Darstellung der sich von 44 ableitenden Dibenzoverbindung 90.
6. Aus der PE-Analyse der Verbindungen 90 und 98 resultieren Wechselwirkungsparameter β , die denen in Cyclophanen vergleichbar sind.
Auch in den Elektronenspektren von 90 und 92 c äußert sich die Homokonjugation durch Charge-Transfer-Banden.
7. Die Photolyse von 98 führte zum instabilen $(2\pi + 6\pi)$ -Cycloadditionsprodukt 122, welches durch das Diels-Alder-Addukt mit NPTD zu 125 charakterisiert wird.
8. Die Belichtung der Dibenzoverbindung 90 ergibt ein Photogleichgewichtsgemisch (3 : 1) von 90 und dem $(6\pi + 6\pi)$ -Cycloadditionsprodukt 129. Letzteres wurde in kristalliner Form erhalten.
9. Die Photolyse der Tetrabenzoverbindung 92 c führt ebenfalls zu einem Photogleichgewichtsgemisch (3 : 1), wobei aber das Photoprodukt 136 aufgrund seiner Instabilität nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.
10. Bei der Photolyse der Benzoverbindung 113 konnte bei mehrfach variierten Belichtungsbedingungen kein $(2\sigma + 6\pi)$ Cycloadditionsprodukt nachgewiesen werden.

11. Die Umsetzung von 98 mit Tosylazid und m-CPBA führt wie bei 44 aufgrund hoher Transanularreaktivität nicht zur Isolierung des Aziridins 139 bzw. des Epoxids 140. Bei der Reaktion mit Tosylazid kann das "parallel" - und "cross" -Cyclisierungsprodukt 141 a,b isoliert und durch Diels-Alder-Reaktion mit NPTD weiter charakterisiert werden.
12. Die Synthese der zu 90 analogen kationischen Verbindung 150 wurde auf drei verschiedenen Wegen angestrebt, konnte jedoch nicht abgeschlossen werden.
13. Aus "Homohypostrophen" 42 wurden durch Umsetzung mit $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{CuBr}$, m-CPBA und Tosylazid die carbocyclischen bzw. heterocyclischen kristallinen Homo- und Bishomodiene dargestellt.
14. Mit der Photolyse des Homodiens 175 zu 183 gelang erstmals die $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition in einem 1,5-Dien-Gerüst. Die $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition des entsprechenden Oxa-homodiens 192 konnte nicht gefunden werden.
15. Durch Thermolyse des Diels-Alder-Adduktes von "Phencyclon" an 42 konnte die "dyotrope" H -Wanderung unter Aromatisierung zu 213 im "Homohypostrophen" -System realisiert werden.
16. Durch einfache bzw. zweifache Diels-Alder-Addition von 93 an 42 konnten in 5 -stufiger Synthese das Monobenzohomohypostrophen 225 b bzw. das Dibenzohomohypostrophen 226 b dargestellt werden. In letzterem konnte die bei 90 und 92 c gefundene $(6\pi + 6\pi)$ -Photocycloaddition zu 233 nicht nachgewiesen werden.
17. Analog zur Synthese von 42 wurde aus dem Dion 172 c das neue 1,5 -Dien 43 dargestellt.
18. 43 läßt sich triplettensensibilisiert in den Polycyclus 273 umwandeln, womit ein neuer Zugang zu diesem Gerüst erschlossen werden konnte. 273 wird durch Ag^+ nicht isomerisiert.
19. Das durch Homologisierung mit CH_2N_2 aus 43 dargestellte Homodien 262 geht keine $(2\pi + 2\sigma)$ -Photocycloaddition zu 284 ein, sondern wird nur photohydriert.
20. Durch Reduktion des Dions 172 c mit Zn/AcOH wird das Enon 224 zugänglich, über welches 2 weitere Synthesen für 43

möglich wurden.

21. In Übereinstimmung mit der vorhersehbar größeren Trans-anularreaktivität von 43 gegenüber 42, 40, 38 und 36 konnten mit m-CPBA bzw. Tosylazid keine Heterohomodiene erhalten werden. Lediglich in gepuffelter Lösung mit einem Überschuß an Persäure konnte das Diepoxid 299 dargestellt werden.
22. Aus der PE-Analyse der 1,5-COD-Systeme 42 und 43 sowie deren Homodiene und Dihydroverbindungen ergeben sich "through space" -Wechselwirkungsparameter, der im Fall von 42 dem von 40 gleicht, im Fall von 43 beträchtlich größer ist, jedoch die Werte von 6 und 44 nicht ganz erreicht. Die β -Parameter der Homodiene 175 und 262 wurden zu 0.3 eV ermittelt und sind somit von gleicher Größe wie bei 21.
Modellhaft wurde versucht, die in 1,5-Dienen gegenläufigen "through space" - und "through bond" -Effekte betragsmäßig zu separieren.
23. Die bei 314 und 318 angestrebten ($2\pi + 2\sigma$) -Photocycloadditionen führten im Fall von 314 zur Photohydrierung, im Fall von 318 zu Phenanthrenbildung. Bei der Photolyse des entsprechend überbrückten Bissilylderivates 327 konnte eine ($2\pi + 2\sigma$) -Photocycloaddition gleichfalls nicht gefunden werden.
24. Das durch Homologisierung mit Dichlorcarben und Enthalo-genierung hergestellte Homodien von 45 geht keine ($2\pi + 2\sigma$) -Cycloaddition ein.
25. Diels-Alder-Reaktion von Dihydrosesquifulvalen mit Azo-ester führt zu 351, dessen intramolekulare Diels-Alder-Reaktion lieferte anders als angestrebt nicht 352 sondern 359. Das ölige intramolekulare Diels-Alder-Produkt 359 wurde über Verseifung und Oxidation durch die kristalline Azoverbindung weiter charakterisiert.
26. Die Umsetzung von 359 mit NPTD liefert das Homo-Diels-Alder-Produkt 365.
27. Durch Diels-Alder-Reaktion von 378 mit 93 werden die endo, endo-Dimethanonaphthaline hergestellt, deren Umwandlung zum Tetrachlordion 395 führt.
28. Erschöpfende Photochlorierung und Favorski-Reaktion füh-

ren nicht zum Pentaprisman-Gerüst.

29. Abbau von 395 ergibt das "Käfig"dion 402, welches durch Ringerweiterung und modifizierte Bamford-Stevens-Reaktion in das polycyclische $C_{14}H_{14}$ -Dien 413 umgewandelt wird.
30. Bei der Photolyse und Pyrolyse des Dions 402 war Pentaprisman 39 nicht mit Sicherheit nachweisbar.

IV. Experimenteller Teil

Es wurden folgende Geräte benutzt:

1. Kernresonanz-Spektren

^1H -NMR	60 MHz : Varian A 60 und A 60 D
	90 MHz : Varian ERM 390
	100 MHz : Varian HA 100-D
	180 MHz : Bruker HX 180
	250 MHz : Bruker HX 250
	360 MHz : Bruker HX 360

^{13}C -NMR	25.2 MHz : Varian XL 100
	45.3 MHz : Bruker HX 180
	62.8 MHz : Bruker HX 250

^1H -NMR-Spektren : interner Standard Tetramethylsilan :
 $\tau_{\text{TMS}} = 10.00 \text{ ppm}$

^{13}C -NMR-Spektren: interner Standard Tetramethylsilan :
 $\delta_{\text{TMS}} = 0.00 \text{ ppm}$

Herrn Prof. Dr. H. Fritz von der Firma Ciba-Geigy AG, Basel, und Herrn Dr. D. Hunkler bin ich für die Aufnahme und Diskussion von ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Spektren zu besonderem Dank verpflichtet.

Frau R. Leppert, Frau J. Bittel und den Herren G. Schwander, F. Schillinger und F. Reinbold möchte ich für die Aufnahme zahlreicher ^1H -NMR-Spektren danken.

2. IR-Spektren

Perkin Elmer PE 125, Perkin Elmer Infracord.

Frau K. Ley und Frau K. Keller danke ich für die Aufnahme der Spektren.

3. UV-Spektren

Spektrometer Zeiss DMR 21

Zeiss RPQ 20 A/C

4. PE-Spektren

Photoelektronenspektrometer PS-15 der Fa. Perkin Elmer Ltd.

Herrn Prof. Dr. H.-D. Martin, Universität Würzburg, Herrn Prof. Dr. R. Gleiter, Universität Heidelberg, und den Herren Prof. Dr. E. Heilbronner und Dr. J.P. Maier, Universität Basel, bin ich für Mes-

sung und Interpretation der Spektren zu besonderem Dank verpflichtet.

5. Herrn Dr. C. Krüger und Herrn Dr. R. Goddard verdanke ich die Röntgenstrukturanalyse von 90 .

6. Massenspektren

Atlas CH-4, Varian MAT SW 1-B

Herrn Dipl. Chem. J. Wörth danke ich für die Aufnahme der Spektren.

7. Schmelzpunkte

Monoskop IV der Fa. H. Bock, Frankfurt/M.

Büchi Schmelzpunktapparatur der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

8. Tauchlampen für Photolysen

Hg-Hochdruckbrenner Hanau Q 81 (80 W)

Hg-Hochdruckbrenner Hanau

Hg-Hochdruckbrenner Hanovia 679 A-36 (450 W)

Hg-Hochdruckbrenner Hanau TQ 2024 (200 W)

Hg-Niederdruckbrenner Rayonet

Alle Photoreaktionen wurden unter hochgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Ausbeuten wurden, falls nicht anders vermerkt, am isolierten Produkt bestimmt.

9. Gaschromatographische Analysen und Trennungen

A 90 P Aerograph der Fa. Varian

Perkin Elmer F 22

Verwendete Säulen : SE 30 -, Apiezon L oder -M, oder Carbowax
mit Helium als Trägergas.

Herrn G. Fehrenbach danke ich für zahlreiche analytische und präparative gaschromatographische sowie photographische Arbeiten.

Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums bzw. des Instituts für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg ausgeführt.

Für Säulenchromatographie wurden Kieselgel Woelm 0.05 - 0.20 mm, Aluminiumoxid (neutral und basisch), für die präparative Schichtchromatographie (PSC) Kieselgel Merck PF₂₅₄ verwendet.

Für Mithilfe im Rahmen ihrer Mitarbeiterpraktika danke ich besonders den Herren M. Maas, P. Becker, L. Dittrich, R. Hildebrand, W. Schäfer und W.D. Fessner und G. Fischer.

(1 α ,2 α ,3 α ,6 α ,7 α ,8 α ,9 β ,11 β)-Pentacyclo[6.3.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]-tridec-4-en 48 und

(1 α ,2 α ,3 α ,4 β ,6 β ,7 α ,8 α ,9 α ,10 β ,12 β)-Hexacyclo-[7.3.1.1^{3,7}.0^{2,8}.0^{4,6}.0^{10,12}]tetradecan 49

Zu 7.9 g (50 mmol) Dien 44 und 500 mg CuBr in 150 ml abs. Ether wird unter starkem Rühren bis zum vollständigen Umsatz des Diens äther. Diazomethanolösung zugetropft (GC- und NMR-Kontrolle). Nach Abfiltrieren des CuBr und Abdestillieren des Äthers verbleiben 8.8 g Rohprodukt. Nach mehrfacher Säulenchromatographie (Al₂O₃ N, 20 % AgNO₃, n-Pentan) erhält man nahezu saubere Produkte. Analysenreine Proben erhält man durch präp. Gaschromatographie. (SE 30, 10 %, 3 m, 100 °C, He).

(1 α ,2 α ,3 α ,6 α ,7 α ,8 α ,9 β ,11 β)-Pentacyclo[6.3.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]-tridec-4-en 48

Ausbeute an Homodien 48 4.8 g (56 %). Schmp.: 20 °C

IR (Film) : 3060, 3010, 2950, 2900, 2860, 1655, 1330, 1250, 1080, 1025, 790, 740, 730 cm⁻¹.

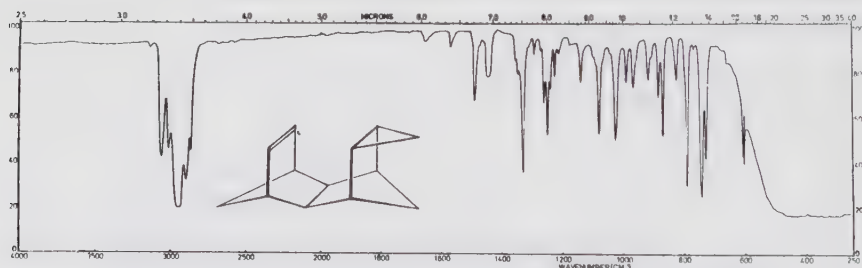


Abb. 101 IR - Spektrum von 48 (Film)

¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃) : τ = 4.17 (pst/2H), 7.32 (m/2H), 7.60 (m/2H), 7.82 (m/2H), 8.32 (d/1H) J=8 Hz, 8.57 (d/1H) J=8 Hz, 8.75 (d/1H) J=10Hz, 9.15 (d/1H) J=10 Hz, 9.41 (td/1H) J=5.5 Hz J'=3 Hz, 9.76 (dd/2H) J=7.5 Hz J'=3 Hz, 10.00 (dt/1H) J=7.5 Hz J'=5.5 Hz.

¹³C-NMR (45.25 MHz, CDCl₃) : δ = 131.89, 77.75, 77.05, 76.34, 58.70, 49.26, 44.51, 38.85, 34.04, 14.84, 14.05, 6.12 ppm.

$C_{13}H_{16}$ (172.3) : Ber. C 90.64 H 9.36
 Gef. C 90.70 H 9.29

PE : eV = 8.80, 9.70, 10.00.

(1 α ,2 α ,3 α ,4 β ,6 β ,7 α ,8 α ,9 α ,10 β ,12 β)-Hexacyclo-
 [7.3.1.1³,7.0²,8.0⁴,6.0^{10,12}]tetradecan 49

Ausbeute: 3.3 g (35 %). Schmp.: 78 °C

IR (KBr) : 3090, 3075, 3055, 3010, 2970, 2940, 2890, 1490, 1325,
 1260, 1025, 795, 770, 725 cm⁻¹.

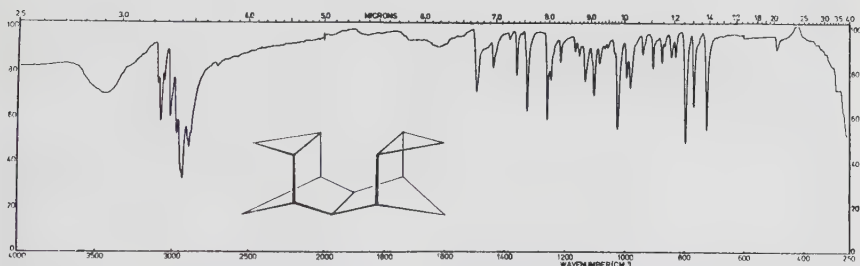


Abb.102 IR - Spektrum von 49 (KBr)

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄) : τ = 7.57 (m/4H), 7.92 (m/2H), 8.68 (d/2H)
 J=10 Hz, 8.78 (dd/4H) J=7 Hz J'=3 Hz, 9.25 (d/2H)
 J=10 Hz, 9.55 (td/2H) J=5.5 Hz J'=3 Hz, 10.20 (dt/2H)
 J=7 Hz J'=5.5 Hz.

¹³C-NMR (45.25 MHz, CDCl₃) : δ = 50.69 (C-2(8)), 40.30 (C-1(3,7,9)),
 33.29 (C-13(14)), 14.01 (C-4(6,10,12)), 2.00 (C-5(11))ppm

$C_{14}H_{18}$ (186.3) : Ber. C 90.25 H 9.75
 Gef. C 89.82 H 9.90

PE : eV = 8.63, 9.53, 9.93.

Hexacyclo[5.5.1.0²,6.0³,11.0⁵,9.0⁸,12]tridecan 63
 und (1 α ,2 α ,3 α ,6 α ,7 α ,8 α ,9 β ,11 β)-Pentacyclo-
 [6.3.1.1³,6.0²,7.0⁹,11]tridecan 64

500 mg (2.9 mmol) Homodien 48 in 300 ml UV-CH₃CN werden mit einem
 150 W Hg-Hochdruckbrenner (Quarzfilter) bei -35 °C 96 Stunden be-
 strahlt (Umsatz ca. 70 %, GC-Kontrolle). Es haben sich, neben Po-

lymeren, zwei neue Produkte im Verhältnis 1 : 1 gebildet, eines mit kürzerer, das andere mit längerer Retentionszeit als das Ausgangsprodukt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Vigreuxkolonne und Abtrennung von nicht umgesetzten Homodien durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 N, 20 % AgNO_3 , n-Pentan) werden die beiden Produkte gaschromatographisch getrennt. (SE 30, 10 %, 3 m, 100 °C, He).

Hexacyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{3,11}.0^{5,9}.0^{8,12}] tridecan 63

Ausbeute: 95 mg (27 %) Photocyclisierungsprodukt und 80 mg (23 %) Photohydrierungsprodukt.

Schmp.: 219 - 220 °C (im abgeschm. Röhrchen) (69).

IR (KBr) : 2940, 2865, 1480, 1440, 1310, 1240 cm^{-1} .

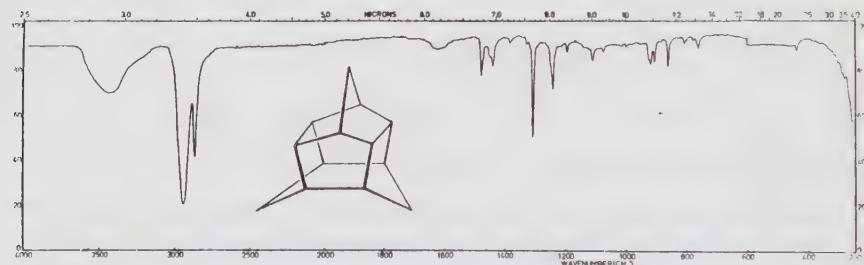


Abb.103 IR - Spektrum von 63 (KBr)

¹H-NMR (180 MHz, CDCl_3) : τ = 7.67 (m/4H), 7.77 (m/4H), 7.93 (m/2H), 8.17 (s/2H), 8.50 (d/2H) J=11 Hz, 8.89 (d/2H) J=11 Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ (172.3) : Ber. C 90.64 H 9.36
Gef. C 90.39 H 9.47

MS (70 eV) : m/e = 172 (100 %, M^+), 129 (13 %), 117 (9 %), 106 (12 %), 92 (24 %), 91 (21 %), 83 (40 %).

(1 α ,2 α ,3 α ,6 α ,7 α ,8 α ,9 β ,11 β)-Pentacyclo[6.3.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}] - tridecan 64

Schmp.: Öl, gaschromatographisch gereinigt.

IR (Film) : 3060, 3005, 2940, 2870, 1495, 1480, 1450, 1320, 1020, 780, 720 cm^{-1} .

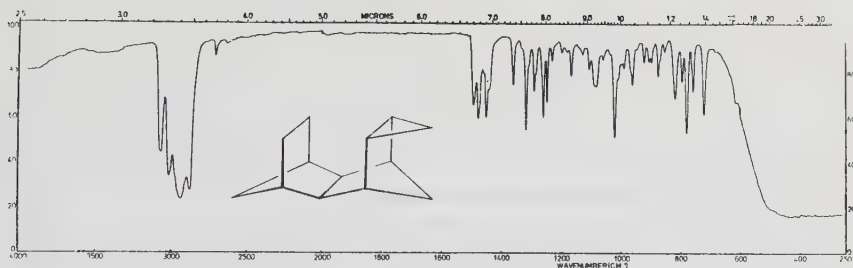


Abb.104 IR - Spektrum von 64 (Film)

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3) : τ = 7.66 (m/4H), 7.93 (m/4H), 8.46 (d/1H) J =10 Hz, 8.54 - 8.78 (m/6H), 9.28 (d/1H) J =10 Hz, 9.57 (td/1H) J =5.5 Hz J' =3 Hz, 10.21 (dt/1H) J =7 Hz J' =5.5 Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ (174.3) : Ber. C 89.58 H 10.42
Gef. C 90.02 H 10.26

MS (70 eV) : m/e = 174 (67 %, M^+), 117 (29 %), 108 (68 %), 92 (49 %), 91 (38 %), 80 (100 %), 79 (72 %).

PE : eV = 9.45, 9.90 .

Photohydrierungsprodukt und das Produkt der Diimid-Hydrierung des Homodiens 48 sind bezüglich aller spektroskopischen Daten identisch.

Hexacyclo[6.5.1.0^{2,6}.0^{3,12}.0^{5,10}.0^{9,13}]tetradecan 76

373 mg (2 mmol) 49 werden bei 500 °C in einem mit Quarzglas-Füllkörpern beschickten Quarzrohr im Stickstoffstrom (Ölpumpe, ca. 1 Torr) innerhalb von 15 min. durch die ca. 20 cm lange Heizzone transportiert. Das Produkt wird durch Erwärmen mit einem Föhn vor der Heizzone in die Gasphase gebracht. Das am Heizzonenende auskristallisierende Produkt (340 mg) besteht ausschließlich aus nicht umgesetztem Ausgangsprodukt. Ein unter den selben Bedingungen durchgeführter Versuch bei 750 °C liefert noch ca. 15 % Ausgangsprodukt, der Rest verkohlt, bzw. polymerisiert. Ein ebenfalls unter den oben genannten Bedingungen durchgeführter

Pyrolyseversuch bei 650 °C führt zu dem Ergebnis, daß im Pyrolysat, welches zum Teil in der Kühlfalle (- 190 °C), teils schon vor der Kühlfalle auskristallisiert, kein Ausgangsprodukt mehr zu finden ist. Isoliertes Rohproduktgemisch 310 mg (83 %). Das Produktgemisch besteht laut GC-Analyse aus einem Hauptprodukt (ca. 65 %) und vier weiteren Nebenprodukten, deren Anteil jeweils zwischen 3 - 7 % liegt, wobei eines dieser Nebenprodukte eine nicht identifizierte aromatische Verbindung ist. Das Hauptprodukt wird durch präparative Gaschromatographie isoliert. Ausbeute nach präparativer Gaschromatographie: 59 %. Schmp.: 199 - 200 °C (im abgeschm. Röhrchen).

IR (KBr) : 2990, 2930, 2860, 1450 cm⁻¹.

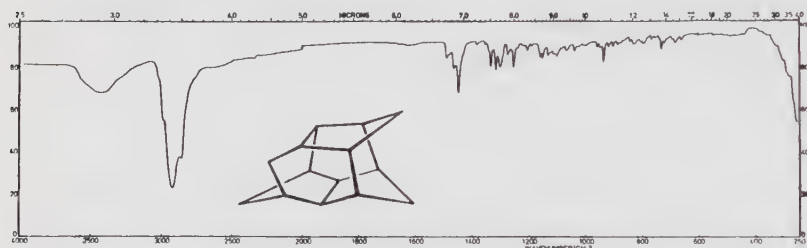


Abb. 105 IR - Spektrum von **76** (KBr)

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : τ = 7.42-7.55 (m/2H), 7.60-7.68 (m/1H), 7.70-7.80 (m/3H), 7.83-7.95 (m/2H), 8.00-8.06 (m/1H), 8.07-8.14 (m/1H), 8.24 (d/1H) J=11 Hz, 8.27-8.39 (m/3H), 8.40 (d/1H) J=12 Hz, 8.44 (d/1H) J=12 Hz, 9.02 (td/1H) J=12 Hz J'=3 Hz, 9.24 (td/1H) J=12 Hz J'=3.5 Hz.

¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃) : δ = 57.62 (d), 47.49 (d), 46.17 (d), 45.30 (d), 42.83 (d), 42.67 (d), 40.93 (t), 40.79 (d), 37.67 (d), 34.09 (t), 33.00 (d), 31.87 (t), 31.33 (d), 27.63 (t) ppm.

C₁₄H₁₉ (186.3) : Ber. C 90.25 H 9.75
Gef. C 89.69 H 9.38

MS (70 eV) : m/e = 186 (100 %, M⁺), 129 (14 %), 117 (14 %), 104 (19 %), 91 (29 %), 79 (29 %), 57 (20 %).

(1 α ,2 β ,3 β ,6 β ,7 β ,8 α ,9 β ,10 β)-1,8,9,10,11,11-Hexachloro-4,5-(tetrachlorobenzo)-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-en 97

(Verkürzte, modifizierte Darstellung; zwei Zwischenprodukte werden nicht isoliert).

150 g (0.272 Mol) des Dielsalderproduktes 94 werden in 300 ml konz. H₂SO₄ suspendiert und unter starkem Rühren 2 Stunden auf 80 °C erhitzt. Danach wird langsam auf 140 °C gesteigert, wobei heftige CO-Entwicklung einsetzt, deren Ende mittels eines Blasenzählers kontrolliert wird. Anschließend wird noch eine Stunde bei 140 °C gehalten. Die Reaktionsmischung wird vorsichtig auf ca. 2 kg Eis gegeben und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ mehrfach extrahiert. Nach Neutralisieren und Trocknen wird das Lösungsmittel abdestilliert und der braune, kristalline Rückstand über eine Kieselgelsäule mit CH₂Cl₂ chromatographiert. Ausbeute: 79 g (59 %).
Literaturausbeute für Ketalverseifung : 81 %
Literaturausbeute für Decarbonylierung: 70 %.

Darstellung von (1 α ,2 α ,3 α ,6 α ,7 α ,8 α)-4,5-Benzo-tetracyclo-[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien 98 (104).
entsprechend der Literaturvorschrift

Gaschromatographische Reinigung: (SE 30, 10 %, 3 m, 120 °C, He).
Schmp.: 28 - 30 °C.

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄) : τ = 2.97-3.33 (m/4H), 5.40 (m/2H), 7.00 (m/2H), 7.07 (m/2H), 7.53 (m/2H), 8.10 (s/2H) ω = 4 Hz, 8.57 (m/2H).

PE : eV = 8.00, 8.85, 9.10 .

(1a,2a,3a,6a,7a,8a)-4,5-Benzo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]-
dodec-4-en 111

In einer Lösung von 625 mg (3 mmol) **98** in 50 ml abs. THF suspendiert man 700 mg (3.5 mmol) fein pulverisiertes Azodicarbonsäuredikaliumsalz. Anschließend gibt man 7 mmol Essigsäure in 5 ml abs. THF zu und rührt bei Raumtemperatur so lange, bis die gelbe Farbe der Azoverbindung verschwunden ist (ca. 2 Tage). Dann gibt man 200 ml Wasser zu und extrahiert mehrfach mit CH₂Cl₂, trocknet und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Man erhält ein blaßgelbes Öl, 610 mg (96 %), welches zur Charakterisierung und für eine PE-Probe gaschromatographisch gereinigt wird. Schmelzpunkt einer GC-gereinigten Probe : 24 - 26 °C.

IR (Film) : 3060, 3040, 3000, 2940, 2860, 1470, 1465, 1455, 1450 sh,
1250, 755, 740, 610 cm⁻¹.

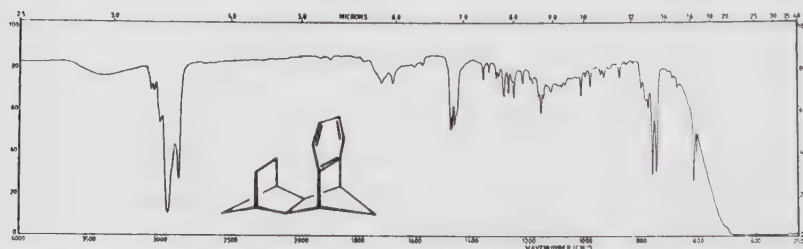


Abb.106 IR - Spektrum von 111 (Film)

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄) : τ = 2.66-3.06 (m/4H), 6.80 (m/2H), 7.34 (m/2H), 7.82 (m/2H), 8.08 (m/2H), 8.35 (d/1H) J=10 Hz, 8.72 (d/1H) J=10 Hz, 9.18 (d/2H) J=10 Hz, 9.38 (d/2H) J=10 Hz.

¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃) : δ = 147.91 (C-4(5)), 124.75 (C-m), 123.05 (C-o), 60.61 (C-12), 47.57 (C-2(7)), 46.87 (C-11), 46.63 (C-3(6)), 40.16 (C-1(8)), 24.19 (C-9(10)) ppm.

PE : eV = 8.30, 8.70, 9.60 .

UV (CH₃CN) : siehe Literatur (104).

(1 α ,2 β ,3 α ,6 α ,7 β ,8 α ,9 α ,10 α ,13 α ,14 α)-11,12-Benzo-16,16-dimethoxy-3,4,5,6-tetrachloro-hexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.1^{2,7}.0^{9,14}]-heptadeca-4,11-dien 99

2.08 g (10 mmol) 98 und 2.64 g (10 mmol) 93 werden in 50 ml o-Dichlorbenzol gelöst und unter N₂-Atmosphäre 1/4 Std. rückfließend erhitzt. Nach Abrotieren und Reinigen des dunkelbraunen, öligen Rückstandes mit Aktivkohle, wird über eine Kieselgelsäule mit CCl₄ chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält etwas Ausgangsprodukte (5 %). Die folgenden Fraktionen ergeben ein gelbes Öl, welches nach Stehen an der Luft durchkristallisiert (3.75 g). Zur weiteren Reinigung wird sublimiert (20 Torr, 160 °C). Ausbeute: 79 %. Schmp.: 163 - 164 °C (aus MeOH).

IR (KBr) : 3040, 3020, 2980, 2950, 2800, 1600, 1460, 1215, 1190, 1115, 995, 810, 780, 755 cm⁻¹.

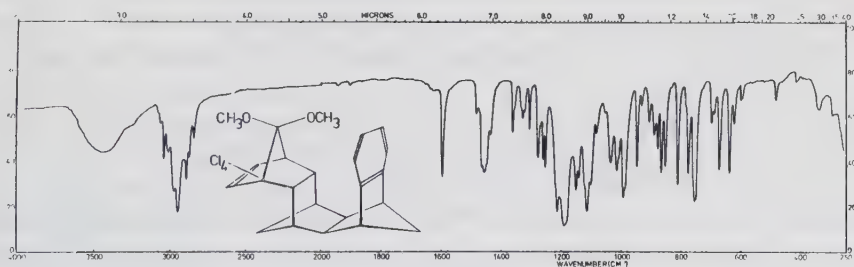


Abb.107 IR - Spektrum von 99 (KBr)

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) : τ = 2.55-2.85 (m/4H), 6.62 (s/3H), 6.70 (m/2H), 6.85 (s/3H), 7.25 (m/2H), 7.57 (m/2H), 7.80 (s/2H) ω = 4 Hz, 8.00 (m/2H), 8.30 (d/1H) J=12.5 Hz, 8.82 (d/1H) J=12.5 Hz.

¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃) : δ = 147.58 (C-11(12)), 129.55 (C-4(5)), 125.57 (C-m), 122.84 (C-o), 113.45 (C-16), 77.35 (C-3(6)), 60.71 (C-17), 52.15 (-OCH₃), 51.53 (-OCH₃), 50.89 (C-9(14)), 48.15 (C-2(7)), 46.11 (C-10(13)), 41.78 (C-15), 38.92 (C-1(8)) ppm.

C₂₃H₂₂Cl₄O₂ (472.2) : Ber. C 58.51 H 4.70 Cl 30.03
Gef. C 59.24 H 4.79 Cl 30.81

UV (CH₃CN) : λ_{max} . (ε): 278 (620), 271 (670), 264 (490), 220 (9200).

(1 α ,2 β ,3 β ,6 β ,7 β ,8 α ,9 α ,10 α ,13 α ,14 α)-4,5-Benzo-17,17-dimethoxy-
hexacyclo[6.6.1.1.1³,6.1^{10,13}]heptadeca-4,11-dien 100

4,72 g (10 mmol) 99 werden in 100 ml abs. THF gelöst. Zur Lösung werden 6 g abs. tert.-Butanol gegeben, dann wird bis zum Rückfluß erhitzt. In die siedende Lösung werden 3 g (120 mg-Atom) in sehr kleine Stücke geschnittenes Na innerhalb 1 Stunde zugegeben. Danach werden nochmals 6 g tert.-Butanol und ebenfalls 3 g feingeschnittenes Na zugefügt. Es wird über Nacht (16 h) unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird zunächst überschüssiges Na durch Filtrieren abgetrennt, dann mit Wasser verdünnt (500 ml) und mit Petroläther (30/50) extrahiert. Nach Trocknen und Abrotieren verbleibt ein gelbes Öl, 2,95 g, welches an einer Kieselgel-Säule chromatographiert wird.

CCl₄-Fraktion 450 mg (13 %) Öl, nicht identifiziert.

CH₂Cl₂-Fraktion 1.95 g (58 %) kristallines 100.

Das Ketal wird zwecks weiterer Reinigung sublimiert (20 Torr, 130 °C). Schmp.: 126 - 127 °C (aus MeOH, im abgeschm. Röhrchen).

IR (KBr) : 3060, 2940, 2930, 2880, 2830, 1465, 1460, 1445, 1265, 1150, 1105, 1070, 1040, 760, 740 cm⁻¹.

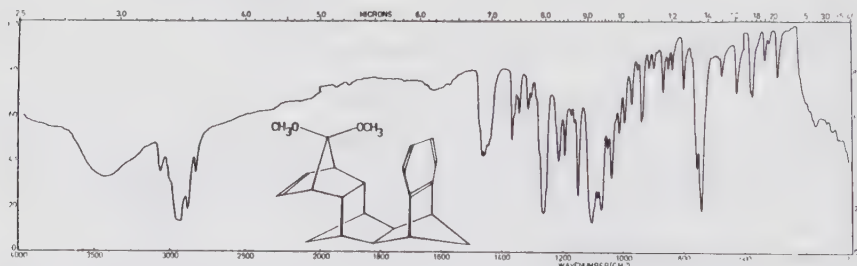


Abb.108 IR - Spektrum von 100 (KBr)

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) : τ = 2.60-2.95 (m/4H), 4.03 (pst/2H), 6.80 (m/2H), 7.14 (s/3H), 7.33 (s/3H), 7.42 (m/2H), 7.55 (m/3H), 7.82 (m/2H), 8.03 (m/2H), 8.26 (m/2H), 9.13 (d/1H) J=10.5 Hz, anderes Dublett unter den Multipletts bei τ = 7.42 und 7.55 .

^{13}C -NMR (25,2 MHz, CDCl_3) : δ = 148.27 (C-4(5)), 134.29 (C-11(12)),
124.92 (C-m), 124.04 (C-17), 122.33 (C-o), 61.11 (C-16),
51.92 ($-\text{OCH}_3$) ppm.

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (334.4) : Ber. C 82.61 H 7.84

Gef. C 82.68 H 8.04

UV (CH_3CN) : λ_{max} (ϵ) : 277 (550), 270 (600), 263 (500), 220 (5500).

(1 α ,2 β ,3 β ,6 β ,7 β ,8 α ,9 α ,10 α ,13 α ,14 α)-11,12-Benzo-hexacyclo-
[6.6.1.1 ^{3} .6 ^{1} .10,13.0 ^{2} .7.0 ^{9} ,14]heptadeca-4,11-dien-16-on 101

1.65 g (4.94 mmol) 100 werden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst. Zu dieser Lösung werden 100 ml 40 %ige H_2SO_4 zugegeben und so stark gerührt, daß eine Emulsion entsteht. Reaktionszeit ca. 60 Std. bei Raumtemperatur. Anschließend wird mit Wasser verdünnt und mit CH_2Cl_2 dreimal extrahiert. Nach Trocknen und Abrotieren des Lösungsmittels verbleibt ein gelbes Öl (1.34 g), welches nach kurzer Zeit kristallisierte. Das Keton zersetzt sich schon bei Raumtemperatur langsam zu 102. Zur Charakterisierung wird chromatographiert. Zuerst mit ($\text{SiO}_2/\text{CCl}_4$), um schon entstandenes 102 abzutrennen, dann mit CHCl_3 . Die Chloroform-Fraktion wird bei tiefer Temperatur eingeeengt und der kristalline Rückstand aus Methanol umkristallisiert (-20°C). Rohprodukt-Ausbeute: 1.34 g (94 %).

Schmp.: 135°C unter Zersetzung (im abgeschm. Röhrchen).

IR (KBr) : 3000, 2960, 2940, 2900, 1790, 1760, 1465, 1455, 765,
740 cm^{-1} .

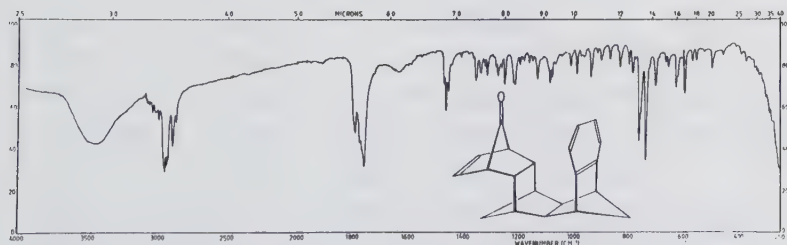


Abb.109 IR - Spektrum von 101 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) : τ = 2.83-3.16 (m/4H), 3.77 (pst/2H), 6.80 (m/2H), 7.26-7.53 (m/4H), 7.57-7.83 (m/3H), 8.05 (m/2H), 8.30 (m/2H), 9.03 (d/1H) $J=10.5$ Hz. Der andere AB-Teil liegt unter den Multipletts bei τ = 7.41 und 7.65 .

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3) : δ = 199.40 (C-16), 147.60 (C-11(12)), 131.94 (C-4(5)), 125.34 (C-m), 122.81 (C-o), 60.34 (C-17), 51.71 (C-3(6)), 50.61 (C-9(14)), 46.15 (C-10(13)), 44.24 (C-2(7)), 43.11 (C-15), 38.36 (C-1(8)) ppm .

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}$ (288.4) : Ber. C 87.45 H 6.99
Gef. C 87.40 H 7.23

UV (CH_3CN): λ_{max} . (ϵ): 278 (620), 272 (670), 264 (500), 220 (5800).

(1 α ,2 α ,3 α ,6 α ,7 α ,8 α ,9 β ,14 β)-4,5-Benzo-pentacyclo -
[6.6.1.1 ^{3} ,6.0 ^{2} ,7.0 ^{9} ,14]hexadeca-4,10,12-trien 102

1.1 g (3.8 mmol) 101 werden in 50 ml Xylol 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abrotieren des Lösungsmittels und Chromatographieren des braunen Öls, ($\text{SiO}_2/\text{n-Pentan}$), erhält man 620 mg (62.5 %) weiße Kristalle. Zur weiteren Reinigung wird sublimiert (20 Torr, 130 °C). Schmp.: 139 - 140 °C (aus MeOH, im abgeschm. Röhrchen).

IR (KBr) : 2995, 2910, 2870, 2840, 1580, 1455, 1445, 1260, 1240, 1210, 1170, 750, 740, 690, 615 cm^{-1} .

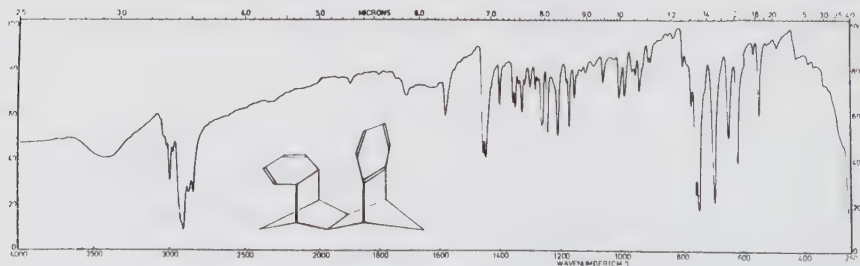


Abb.110 IR - Spektrum von 102 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4) : τ = 2.80-3.12 (m/4H), 4.50-4.80 (m/2H), 4.86-5.16 (m/2H), 6.80 (m/2H), 7.27 (m/2H), 8.04 (m/4H), 8.18 (m/3H), 8.48 (d/1H) $J=9$ Hz. Anderer AB-Teil unter den Multipletts bei τ = 8.04 und 8.18 .

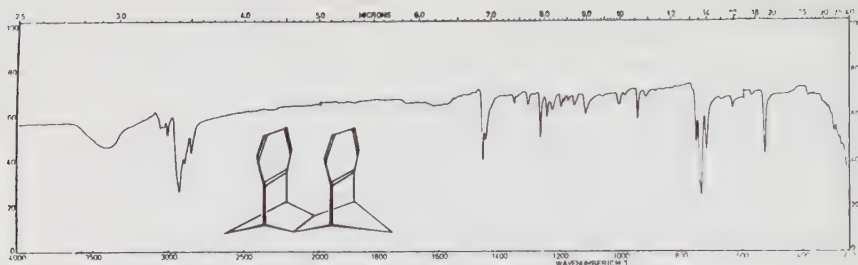


Abb. 111 IR - Spektrum von **90** (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) : $\tau = 3.55$ (s/8H), 6.86 (m/6H), 8.00 (d/2H)
 $J=8$ Hz, 8.23 (d/2H) $J=8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3) : $\delta = 144.35$ (C-4(5,9,10)), 125.32 (C-m),
 123.49 (C-o), 58.95 (C-11(12)), 46.61 (C-1(3,6,8)),
 45.87 (C-2(7)) ppm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ (258.3) : Ber. C 92.99 H 7.01

Gef. C 92.70 H 7.27

PE : eV = -7.8, -8.2, -8.8, -9.2 .

UV (CH_3CN) : siehe Abb.20

Die Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhielt man durch Kristallisation aus Ethanol/Ether (1:1) bei -15°C .

(1 α ,2 α ,3 α ,6 α ,7 α ,8 α ,9 β ,14 β)-4,5-Benzo-pentacyclo -
 [6.6.1.1 ^{3} ,6.0 ^{2} ,7.0 ^{9} ,14]hexadec-4-en **103**

Schmp.: $92 - 93^\circ\text{C}$ (aus MeOH).

IR (KBr) : 2960, 2920, 2890, 2860, 1465, 755, 625 cm^{-1} .

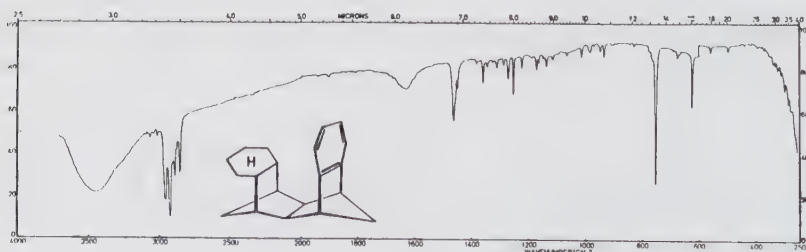


Abb. 112 IR - Spektrum von **103** (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4) : $\tau = 2.90-3.23$ (m/4H), 6.87 (m/2H), 7.37
 (m/2H), 7.93-8.33 (m/5H), 8.60-8.86 (m/3H), 9.13
 (br.s/8H) $\omega = 5$ Hz.

$C_{20}H_{24}$ (264.4) : Ber. C 90.85 H 9.15
Gef. C 90.27 H 9.13

UV (CH_3CN) : siehe Abb.33

(1 α ,2 α ,3 α ,6 α ,7 α ,8 α ,9 β ,11 β)-4,5-Benzo-pentacyclo -
[6.3.1.1³,6.0²,7.0⁹,11]tridec-4-en 113

Zu 624 mg (3 mmol) 98 in 50 ml CH_2Cl_2 wird, unter Zusatz von 50 mg CuBr, bis zum vollständigen Umsatz von 98 äther. Diazomethanlösung zugetropft. Nach Abfiltrieren des CuBr und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein gelbes Öl (620 mg). Nach Säulenchromatographie (SiO_2/CCl_4) erhält man 520 mg eines farblosen Öls, welches nach kurzer Zeit kristallisiert. Umkristallisieren aus Äthanol ergibt 490 mg (74 %) farblose Kristalle vom Schmp.: 71 °C.

IR (KBr) : 3080, 3070, 3020, 2970, 2960, 2940, 2920, 2900, 2860,
1470, 1460, 1030, 815, 765, 730, 645 cm^{-1} .

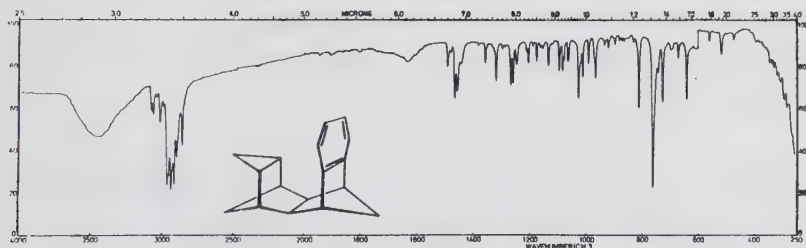


Abb.113 IR - Spektrum von 113 (KBr)

^1H -NMR (90 MHz, CCl_4) : τ = 2.87-3.23 (m/4H), 6.75 (m/2H), 7.35 (m/2H), 7.73 (m/2H), 7.97 (d/1H) J =8.5 Hz, 8.13 (d/1H) J =8.5 Hz, 8.85 (d/1H) J =11 Hz, 9.20 (d/1H) J =11 Hz, 9.87 (td/1H) J =5 Hz J' =3 Hz, 10.08 (dd/2H) J =7 Hz J' =3 Hz, 10.50 (td/1H) J =7 Hz J' =5 Hz.

^{13}C -NMR (45.25 MHz, $CDCl_3$) : δ = 148.83, 124.58, 122.26, 77.75, 77.02, 76.32, 60.19, 49.61, 46.43, 39.09, 32.94, 13.79, 3.18 ppm.

$C_{17}H_{18}$ (222.3) : Ber. C 91.84 H 8.16
Gef. C 91.80 H 8.34

PE : eV = -8.08, -8.58, -9.13, -9.53 .

UV (CH_3CN) : $\lambda_{\text{max.}}(\epsilon)$: 278 (660), 271 (765), 265 (580).

Heptacyclo[8.5.1.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{3,14}.0^{8,12}.0^{11,15}]hexadeca-4,6-dien **122**

500 mg (2.4 mmol) **98** werden in 450 ml abs. Benzol gelöst und unter Zusatz von 50 ml abs. Aceton 12 h bestrahlt. Nach dieser Zeit findet außer Polymerisation kein weiterer Umsatz mehr statt. Das Photogleichgewicht beträgt laut NMR-Spektrum ca. 75 % Edukt und 25 % Produkt. Die Aufarbeitung und Isolierung nach Abdestillieren des Lösungsmittels erfolgt dann durch eine Kombination von Säulenchromatographie ($\text{SiO}_2/\text{n-Pentan}$) und präparativer Gaschromatographie (SE 30/10 %). Die Fraktionen 2 und 3 der Säulenchromatographie enthalten angereichert das Photoprodukt. Diese werden durch GC weiter getrennt. Ausbeute nach präparativer GC 45 mg (9 %) eines farblosen Öls. Bei der gaschromatographischen Reinigung tritt allerdings teilweise Zersetzung ein. Eine wiederholte präparative Dünnschichtchromatographie mit n-Pentan ist besser geeignet.

IR (Film) : 3010, 2930, 2850, 1570, 1450, 1280, 780, 760, 710, 675 cm^{-1} .

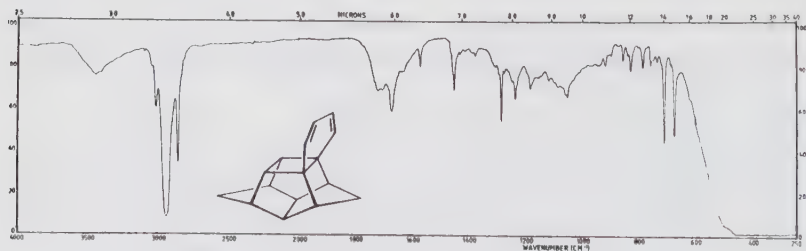


Abb.114 IR - Spektrum von **122** (Film)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) : τ = 4.33-4.73 (m/4H), 7.20 (m/2H), 7.55 (m/4H), 7.90 (m/2H), 8.20 (m/2H), 8.30 (d/1H) $J=10$ Hz, 8.72 (d/1H) $J=10$ Hz.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ (208.3) : Ber. C 92.25 H 7.75
Gef. C 91.86 H 7.83

UV (CH_3CN) : halbquantitativ 282 (~ 1000), 270 (~ 4000), 259 (~ 4500).

14,15-Diaza-octacyclo[11.2.2.1⁴,14.0²,6.0²,12.0³,11.0⁵,9.0⁸,12]-
octadec-16-en-14,15-dicarbonsäure-N-phenylimid 125

Zum Photolysegemisch (500 mg Ansatz) aus 98 und 122 in CH₂Cl₂ gibt man unter Rühren solange eine Lösung von NPTD in CH₂Cl₂ zu, bis ein schwach rosaroter Farbton bestehen bleibt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum reinigt man das Produktgemisch durch präp. DC an SiO₂ mit CCl₄ als Laufmittel. Man isoliert 160 mg (0.42 mmol, 17.5 %), nachdem man aus Methanol in der Kälte umkristallisiert hat. Schmp.: 230 °C.

IR (KBr) : 2955, 2935, 2870, 2855, 1775, 1710, 1685, 1500, 1405,
780, 730, 685 cm⁻¹.

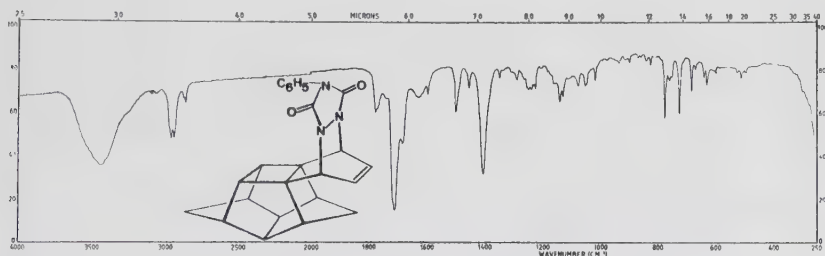


Abb. 115 IR - Spektrum von 125 (KBr)

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : τ = 2.56-2.73 (m/5H), 3.65 (pst/2H),
4.98 (pst/2H), 7.13 (m/2H), 7.43 (m/2H), 7.66 (m/2H),
7.84 (m/2H), 8.15 (d/1H) J=10 Hz, 8.26 (d/1H) J=10 Hz,
8.40 (d/1H) J=10 Hz, 8.49 (d/1H) J=10 Hz.

C₂₄H₂₁N₃O₂ (383.4) : Ber. C 75.18 H 5.52 N 10.96
Gef. C 74.57 H 5.32 N 10.56

UV (CH₃CN): λ_{max}. (ε) : 277 (650), 272 (700), 265 (650).

Octacyclo[12.5.1.0^{2,7}.0^{2,13}.0^{7,18}.0^{8,13}.0^{8,16}.0^{17,20}]eicosa-
3,5,9,11-tetraen 129

400 mg (1.55 mmol) 90 werden in 20 ml abs. Ether gelöst und anschließend in ein mit N₂ gespültes Quarz-Reagenzglas überführt, welches mit einem Schliffstopfen verschlossen werden kann. Man bestrahlt 12 h im Rayonet-Reaktor mit Licht der Wellenlänge 254 nm. Das sich nach dieser Zeit eingestellte Photogleichgewicht liegt laut NMR-Integration bei ca. 75 % Edukt und 25 % Produkt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der kristalline Rückstand auf 2 DC-Platten aufgetragen und mit n-Pentan chromatographiert. Nach dreimaligem Durchlauf des Laufmittels ist eine hinreichende Auftrennung in zwei nur schwach separierte Zonen möglich. Die schwächere Zone mit dem etwas größeren R_F-Wert erweist sich als das Photoprodukt, welches aber auch dann noch mit ca. 10 % Edukt verunreinigt ist. Nochmalige präp. DC ist erforderlich, um ein NMR-sauberes Produkt zu erhalten. Vier solche Ansätze ergeben 75 mg (19%) reines Produkt 129. Man kristallisiert aus Methanol/Ether (1:1) bei -15 °C. Schmp.: 155 - 168 °C.

IR (KBr) : 3050, 3010, 2990, 2950 sh, 2930, 2850, 1570, 1445, 1280, 835, 740, 685, 675, 490 cm⁻¹.

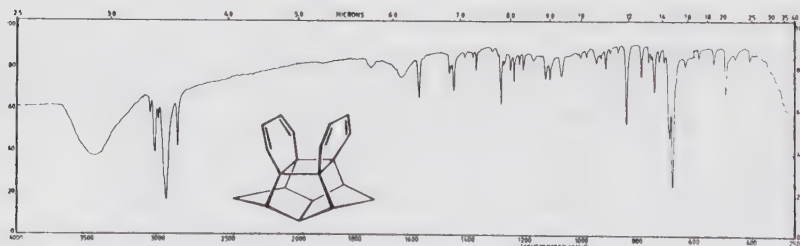


Abb. 116 IR - Spektrum von 129 (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CC1₄) : $\tau = 4.36$ (AA'/4H) + 4.83 (BB'/4H), 7.46 (m/2H), 7.77 (m/4H), 8.23 (s/4H) $\omega = 3$ Hz.

C₂₀H₁₈ (258.3) : Ber. C 92.99 H 7.01
Gef. C 92.69 H 7.25

UV (CH₃CN) : siehe Abb. 32

4,5;9,10;11,12;13,14-Tetrabenzo-tetracyclo[6.2.2.^{3,6}.0^{2,7}] -
tetradeca-4,9,11,13-tetraen-2,7-dicarbonsäureanhydrid 92c
(modifizierte Darstellung)

Man erhitzt 13.7 g (50 mmol) Dibenzobarrelen-dicarbonsäureanhydrid 135 und 8.0 g (45 mmol) Anthracen in 150 ml Nitrobenzol oder o-Dichlorbenzol 48 Stunden auf 180 °C. Danach ist 135 vollständig umgesetzt. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wird im Vakuum weitgehend eingeeengt, wobei das Produkt als brauner kristalliner Niederschlag ausfällt. Die Kristallisation wird durch Stehen über Nacht bei 0 °C vervollständigt, dann wird über eine Fritte filtriert, mit kaltem Ether und anschließend mit wenig kaltem Aceton gewaschen. Das so gewonnene weiß-graue Produkt enthält noch Anthracen, welches auch bei mehreren Versuchen des Umkristallisierens letztlich nicht entfernt werden kann. Ausbeute 18.3 g (81 %). Kleinere Mengen reinigt man durch präparative Schichtchromatographie an SiO₂/CCl₄:CH₂Cl₂ (1:1).

Schmp.: 360 - 362 °C. Lit.-Schmp.: 360 °C (131)

IR (KBr) : 3060, 3030, 3010, 2930, 1830, 1765, 1475, 1455, 1230, 1215, 1170, 1165, 1150, 960, 950, 755, 740, 570 cm⁻¹.

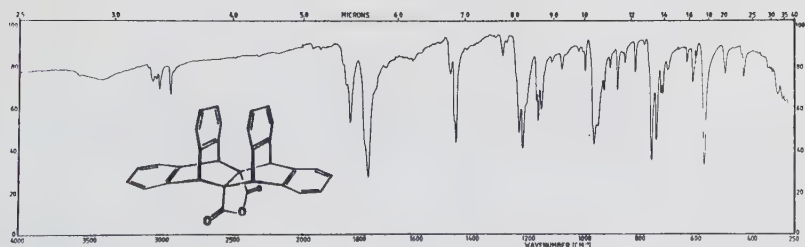


Abb. 117 IR - Spektrum von 92c (KBr)

¹H-NMR (250 MHz, d₆-DMSO) : τ = 2.75-2.82 (m/4H), 2.89-2.97 (m/4H),
2.98-3.04 (m/4H), 3.26-3.34 (m/4H), 5.14 (s/4H) ω=2 Hz.

UV (CH₃CN) : siehe Abb.31

Photolyse von **92c** :

15,16;20,21-Dibenzo-octacyclo -
 $[12.7.1.0^2,7.0^2,13.0^7,19.0^8,13.0^8,17.0^{18,22}]$ docosa-3,5,9,11,15,20-
 -hexaen-18,22-dicarbonsäureanhydrid **136**

Man löst 100 mg (0.22 mmol) Janusendicarbonsäureanhydrid **92c** in 20 ml CH_3CN (UV-Qualität) und belichtet 18 h bei 254 nm mit einem Hg-Niederdruckbrenner (Rayonet-Photo-Reaktor). Die gelbe, ursprünglich farblose Lösung wird im Vakuum bei 0 °C bis zur Trockne eingeengt. Der gelbe, amorphe Rückstand wird in d_6 -DMSO gelöst und spektroskopiert. Das Photoprodukt **136** entsteht in 28 % Ausbeute (NMR-Integration). Längeres Belichten verändert das Ergebnis nicht, lediglich eine verstärkte Polymerbildung wird beobachtet. Die Photoreaktion wird empfindlich von der Lösungsmittelqualität beeinflusst. Beim Versuch der Chromatographie an SiO_2 wird erhebliche Zersetzung des Photoproduktes festgestellt. Partielle Rückreaktion bzw. Zersetzung findet man auch beim Stehen einer NMR-Probe des Produktgemisches in d_6 -DMSO bei Raumtemperatur. Innerhalb einer Woche verringert sich der Photoproduktanteil von 28 % auf 11 %.

NMR-Daten von **136** entnommen aus 250 MHz-Spektrum (Abb.30,S.75) des Photogleichgewichtsgemisches in d_6 -DMSO : $\tau = 2.71$ (br.s/8H)
 $\omega = 5$ Hz, 4.42 (AA'/4H), 4.64 (BB'/4H), 6.10 (s/4H) .

Hexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{5,14}.0^{9,14}]hexadeca-10,12-dien-
 -4-N-tosylimid **143a** und Hexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{5,9}.0^{9,14}]-
 hexadeca-10,12-dien-4-N-tosylimid **143b**

Zu 416 mg (2 mmol) **98** in 5 ml CH_2Cl_2 gibt man 382 mg (2 mmol) Tosylazid in 5 ml CH_2Cl_2 und läßt die Mischung 48 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Beim anschließenden Abdestillieren des Lösungsmittels wird schwache Gasentwicklung beobachtet. Zurück bleibt ein hellgelbes Öl, welches in CCl_4 aufgenommen und ca. 5 h rückfließend erhitzt wird. Nach Abziehen von CCl_4 erhält man **143a**, **143b** als kristallinen Feststoff, der aus Methanol umkristallisiert wird. Ausbeute 540 mg (72 %). Schmp.: 123 - 126 °C (Isomerengemisch)

IR (KBr) : 3040, 3010, 2990, 2970 sh, 2950 sh, 2940, 2890, 2870,
 1620, 1315, 1295, 1285, 1275, 1150, 1085, 840, 795,

715, 700, 685, 665, 590, 565, 550 cm^{-1} .

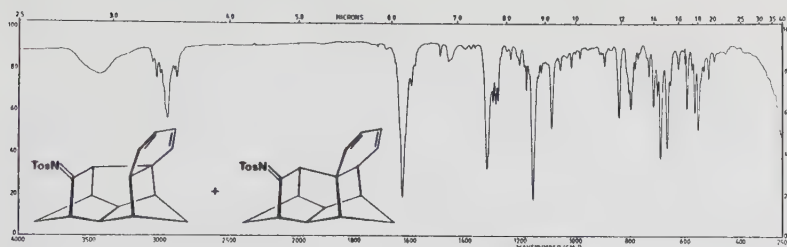


Abb. 118 IR - Spektrum von 143a/143b (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) : τ = 2.10-2.30 (m/2H), 2.63-2.85 (m/2H), 4.23-4.96 (mk/4H), 6.03-6.23 (m/1H), 6.86-8.46 (mk/14H), 7.63 (s/-CH₃).

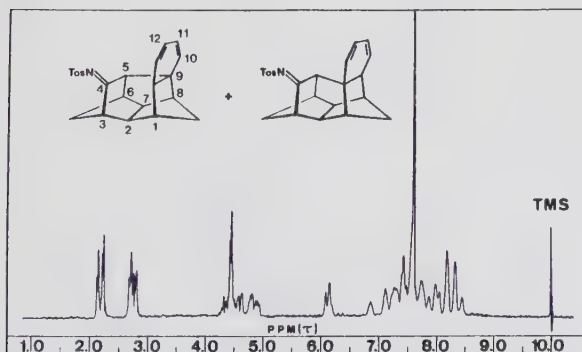


Abb. 119 90 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 143a/143b in CDCl_3

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$ (377.4) : Ber. C 73.19 H 6.14 N 3.71 S 8.48
Gef. C 72.92 H 6.01 N 3.56 S 8.43

UV (CH_3CN) : λ_{max} . (ϵ) : 286 (950), 275 (4200), 263 (4500), 257 (1400).

6-N-tosylimino-13,14-diaza-heptacyclo -
[10.2.2.1^{3,10}.1^{5,8}.0^{2,6}.0^{4,9}.0^{2,11}]hexadec-15-en-13,14-dicarbon-
säure-N-phenylimid 146

Zu 94 mg (0.25 mmol) 143a/143b gelöst in 5 ml abs. CH_2Cl_2 gibt man

bei Raumtemperatur eine Lösung von 45 mg (0.26 mmol) sublimiertes NPTD in 5 ml CH_2Cl_2 . Nach wenigen Minuten ist die rote Lösung entfärbt. Man zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab, kristallisiert aus Methanol bei 0 °C und erhält 120 mg (87 %) farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 248 - 250 °C.

IR (KBr) : 2950, 1765, 1710, 1635, 1495, 1400, 1315, 1300, 1150, 1085, 770, 735, 725, 690, 540 cm^{-1} .

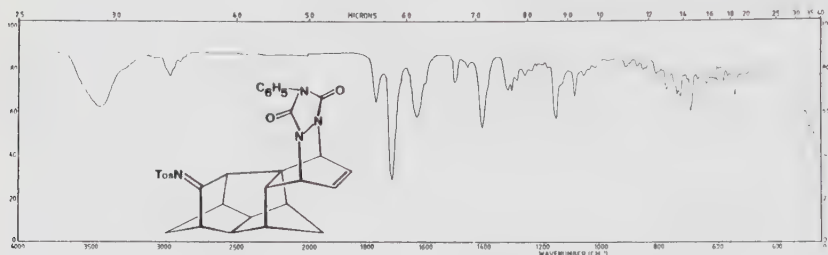


Abb. 120 IR - Spektrum von **146** (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : τ = 2.15 (d/2H) J =8 Hz, 2.50-2.78 (m/7H), 3.50 (m/1H), 3.78 (m/1H), 5.14 (d/1H) J =7.5 Hz, 5.36 (m/1H), 6.13 (d/1H) J =5 Hz, 7.02 (d/1H) J =5 Hz, 7.28 (m/2H), 7.50 (m/1H), 7.65 (s/4H) ω =6 Hz, 6.75 (d/1H) J =5 Hz, 7.90 (s/1H) ω =7 Hz, 7.98 (d/1H) J =11 Hz, 8.18 (d/1H) J =11 Hz, 8.31 (d/1H) J =11 Hz, 8.40 (d/1H) J =11 Hz.

$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (552.5) : Ber. C 67.38 H 5.10 N 10.14 S 5.80
Gef. C 67.46 H 4.84 N 9.95 S 5.26

UV (CH_3CN) : $\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) = 278 (1250), 273 (1300), 265 (950).

(1 α ,2 β ,3 α ,4 α ,5 α ,8 α ,9 α ,10 α ,11 β ,12 α)-6,7-Benzo-13,14-diaza-hexacyclo[10.2.2.1 ^{3} .10.1 ^{5} .8.0 ^{2} .11.0 ^{4} .9]octadeca-6,15-dien-13,14-dicarbonsäure-N-phenylimid **105**

Zu 520 mg (2 mmol) **102** in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man bei 0 °C eine Lösung von 350 mg (2 mmol) NPTD, wobei sofort Entfärbung der roten Lösung auftritt. Man zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und

kristallisiert aus Aceton um. Ausbeute 810 mg (93 %).

Schmp.: 270 - 271 °C.

IR (KBr) : 3040, 2950, 2920, 2880, 1760, 1710, 1495, 1400, 1250, 1130, 1050, 750 cm⁻¹.

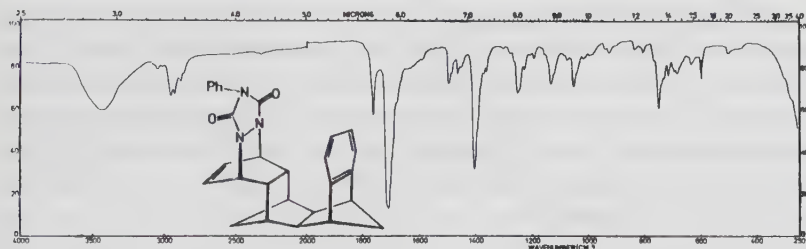


Abb. 121 IR - Spektrum von 105 (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) : τ = 2.47-3.06 (m/9H), 3.70 (m/2H), 5.46 (m/2H), 6.78 (m/2H), 7.36 (m/2H), 7.65 (d/1H) J=10.5 Hz, 7.93 (d/1H) J=9 Hz, 8.11 (d/1H) J=9 Hz, 8.14 (m/2H), 8.97 (d/1H) J=10.5 Hz.

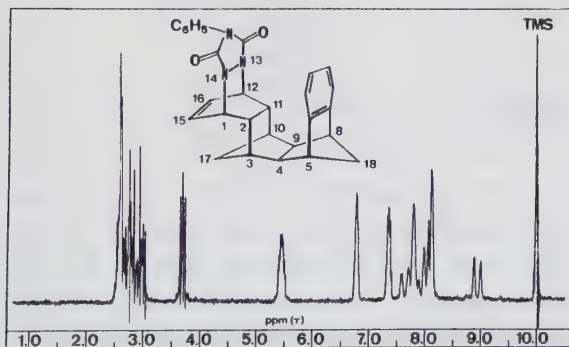


Abb. 122 90 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 105 in CDCl₃

C₂₈H₂₅N₃O (419.6): Ber. C 80.14 H 6.01 N 10.05
Gef. C 80.02 H 6.13 N 9.94

UV (CH₃CN) : λ_{max} . (ε) : 277 (1300), 272 (1380), 263 (980).

(1 α ,2 β ,3 β ,4 α ,6 α ,7 β ,8 β ,9 α ,10 α ,11 α ,14 α ,15 α)-12,13-Benzo-heptacyclo-
[7.6.1.1^{3,7}.1^{11,14}.0^{2,8}.0^{4,6}.0^{10,15}]octadec-12-en-17-on-dimethyl-
ketal 154

Zu 1 g (3 mmol) 100 in 20 ml CH₂Cl₂ wird unter Zusatz von 50 mg CuBr die aus 3.21 g (15 mmol) N-Nitrosotosylamid erzeugte Diazomethanmenge in ca. 50 ml Ether unter intensivem Rühren innerhalb von 10 min. zugegeben. Nach Abfiltrieren des CuBr und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit CCl₄ an SiO₂ chromatographiert. Man erhält 950 mg (91 %) eines blaßgelben Öls, welches nach einiger Zeit kristallisiert. Es wird aus Methanol umkristallisiert. Schmp.: 160 - 162 °C.

IR (KBr) : 3110, 3040, 3010, 2990, 2930, 2880, 2860, 2810, 1465, 1445, 1265, 1150, 1130, 1110, 1085, 1070, 1055, 1045, 1035, 1025, 970, 815, 750 cm⁻¹.

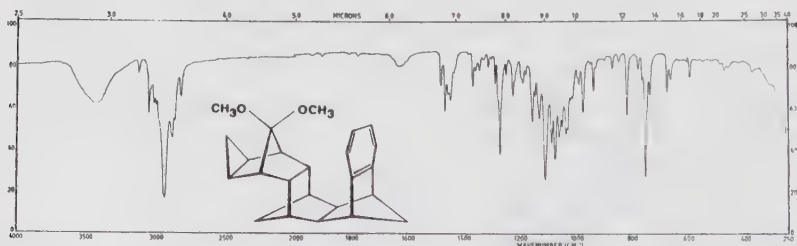


Abb. 123 IR - Spektrum von 154 (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) : τ = 2.93-3.23 (m/4H), 7.03 (m/2H), 7.25 (s/3H), 7.40 (d/1H) J=10.5 Hz, 7.48 (m/2H), 7.57 (s/3H), 7.75 (br.s/2H) ω =6 Hz, 8.16 (br.s/4H) ω =5 Hz, 8.53 (m/2H), 8.66 (td/1H) J=5 Hz J'=3 Hz, 8.75 (d/1H) J=10.5 Hz, 9.30 (dd/2H) J=7.5 Hz J'=3 Hz, 9.90 (td/1H) J=7.5 Hz J'=5 Hz.

C₂₄H₂₈O₂ (348.5) : Ber. C 82.71 H 8.10
Gef. C 82.64 H 8.14

UV (CH₃CN) : $\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) : 276 (600), 270 (650), 262 (480), 220 (5200) .

(1 α ,2 β ,3 β ,4 α ,6 α ,7 β ,8 β ,9 α ,10 α ,11 α ,14 α ,15 α)-12,13-Benzo-hepta-cyclo[7.6.1.1^{3,7}.1^{11,14}.0^{2,8}.0^{4,6}.0^{10,15}]octadec-12-en-17-on 155

697 mg (2 mmol) Ketal 154 werden in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 50 ml 30 %iger Schwefelsäure versetzt. Mit einem Magnetrührer wird die entstehende Emulsion 4 Tage bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Dann werden 50 ml CH₂Cl₂ und 100 ml Wasser zugegeben und die Methylenchloridphase abgetrennt. Man extrahiert noch dreimal, vereinigt und trocknet die organischen Phasen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein gelber kristalliner Rückstand, der aus Methanol umkristallisiert wird.

Ausbeute 560 mg (93 %). Schmp.: 192 - 193 °C.

IR (KBr) : 3050, 3020, 2980, 2955, 2935, 2900, 2880, 2870, 1775, 1470, 760, 750 cm⁻¹.

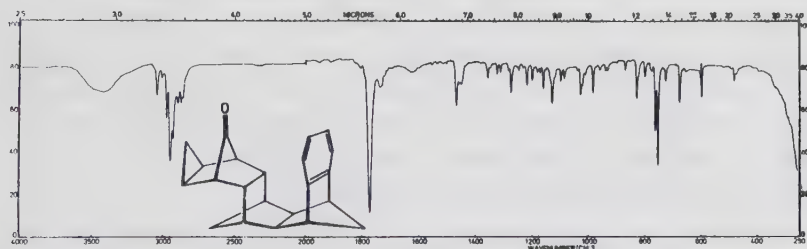


Abb. 124 IR - Spektrum von 155 (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄) : τ = 2.86-3.17 (m/4H), 6.82 (m/2H), 7.16 (d/1H) J=11 Hz, 7.23 (m/2H), 7.58 (m/2H), 7.97 (d/1H) J= 8.5 Hz, 8.15 (d/1H) J=8.5 Hz, 8.35 (m/2H), 8.53 (d/1H) J=11 Hz, 8.70 (m/2H), 9.05 (dd/2H) J=7.0 Hz J'=3 Hz, 9.48 (dt/1H) J=7 Hz J'=6.5 Hz, 9.95 (td/1H) J=6.5 Hz J'=3 Hz.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : τ = 2.96 (AA'/2H), 3.12 (BB'/2H), 6.81 (m/2H), 7.12 (d/1H) J=10.5 Hz, 7.24 (m/2H), 7.52 (m/2H), 7.98 (d/1H) J=8 Hz, 8.10 (d/1H) J=8 Hz, 8.22 (m/2H), 8.52 (d/1H) J=10.5 Hz, 8.65 (m/2H), 8.98 (dd/2H) J_{cis}=7 Hz J_{tr.}=3 Hz, 9.41 (td/1H) J_{cis}=7 Hz J_{gem.}=6.5 Hz, 9.96 (td/1H) J_{gem.}=6.5 Hz J_{tr.}=3 Hz.

C₂₂H₂₂O (302.4): Ber. C 87.37 H 7.33
Gef. C 87.37 H 7.43

UV (CH_3CN) : $\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) : 277 (610), 270 (680), 263 (500),
220 (5800) .

Gasphasenpyrolyse von 155

Die Gasphasenpyrolyse von 302 mg (1 mmol) 155 unter N_2 -Schutzgas ergab bei einer Ofentemperatur von 450 - 470 °C nur Ausgangsprodukt. Bei 560 - 580 °C/ 0.7 - 1 Torr erhielt man ein komplexes Produktgemisch (120 mg), dessen weitere Trennung durch präparative Gaschromatographie nicht zur Isolierung des gewünschten Kohlenwasserstoffes 156 führte.

Versuch der Cyclopropanierung von 100 mit Dichlorcarben

Zur Lösung von 4.18 g (12.5 mmol) 100, 500 mg TEBA und 13 mmol CHCl_3 in 100 ml CH_2Cl_2 gab man 100 ml 50 %ige KOH-Lösung und rührte 2 Tage bei Raumtemperatur. DC- und NMR-Kontrolle ergaben, daß keine Reaktion stattgefunden hatte. Auch mehrtägiges Erhitzen unter Rückfluß ergab keine Umsetzung.

Versuch einer Dichlorcarben-Addition an 101

10.1 g (35 mmol) 101 wurden mit einer äquimolaren Menge (4.16 g) CHCl_3 und 500 mg TEBA in 100 ml CH_2Cl_2 versetzt und nach Zugabe von 100 ml 50 %iger, wässriger KOH-Lösung mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem hierbei keine Reaktion erfolgt war, wurde unter Rückfluß erhitzt. Doch auch dann fand keine Umsetzung statt.

(1 α ,2 β ,5 α ,7 α ,8 β ,9 α ,10 α ,11 α ,14 α ,15 α)-12,13-Benzo-6,6-dichlor-hexacyclo[7.6.1.1^{11,14}.0^{2,8}.0^{5,7}.0^{10,15}]heptadeca-3,12-dien 158a

Zu 2.6 g (10 mmol) 102 in 100 ml CH₂Cl₂ gibt man 1.19 g (10 mmol) CHCl₃, 500 mg Phasentransfer-Katalysator (C₂H₅)₃N⁺-CH₂C₆H₅Br⁻ und 100 ml 50 %ige wässrige KOH-Lösung und rührt diese Mischung intensiv mit einem Magnetrührer. Nach vollständigem Umsatz (ca. 2 $\frac{1}{4}$ h) verdünnt man mit 200 ml H₂O und extrahiert mehrfach mit CH₂Cl₂. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 3.9 g eines gelben öls. Nach Chromatographieren über eine kurze Säule (SiO₂/CH₂Cl₂) isoliert man 3.2 g (93 %) 158 in Form weißer Kristalle vom Schmelzpunkt 150 - 151 °C.

IR (KBr) : 3050, 3010, 2930, 2870, 2860, 1465, 1455, 1395, 1355, 1340, 1270, 1220, 1210, 810, 760, 750, 725, 630, 575 cm⁻¹.

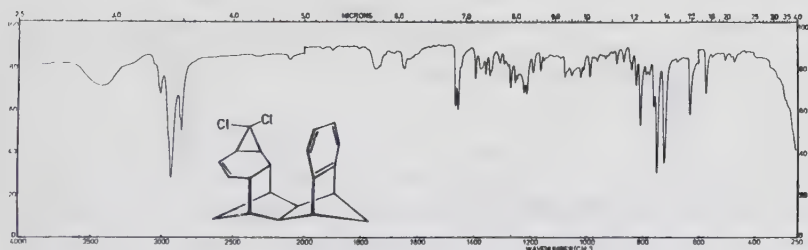


Abb. 125 IR - Spektrum von 158a (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄) : τ = 2.70-3.26 (m/4H), 4.43 (ddd/1H), 4.73 (dd/1H), 6.80 (m/2H), 7.36 (m/2H), 7.87 (m/1H), 7.97-8.53 (m/5H), 8.60-8.90 (m/4H).

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : τ = 2.67 (d/1H) J=7 Hz, 2.84 (d/1H) J=7 Hz, 2.88 (dt/1H) J=7 Hz J'=1 Hz, 3.00 (dt/1H) J=7 Hz J'=1 Hz, 4.31 (ddd/1H) J=10 Hz J'=5 Hz J''=2.25 Hz, 4.55 (dd/1H) J=10 Hz J'=3.75 Hz, 6.67 (m/1H), 6.71 (m/1H), 7.21-7.33 (m/2H), 7.77 (m/1H), 7.91 (d/1H) J=8.25 Hz, 7.99 (d/1H) J=8.25 Hz, 8.04 (m/1H), 8.11 (dd/1H) J=10.5 Hz J'=5.25 Hz, 8.31 (d/1H) J=8.25 Hz, 8.53 (d/1H) J=9.75 Hz, 8.59 (d/1H) J=10.5 Hz, 8.63 (d/1H) J=9.75 Hz, 8.69 (d/1H) J=8.25 Hz.

C₂₁H₂₀Cl₂ (343.3) : Ber. C 73.47 H 5.87 Cl 20.66
Gef. C 72.63 H 5.67 Cl 20.45

UV (CH_3CN) : $\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) : 277 (750), 270 (950), 263 sh (1000),
220 (9800) .

(1 α ,2 β ,5 α ,7 α ,8 β ,9 α ,10 α ,11 α ,14 α ,15 α)-12,13-Benzo-6,6-dibrom-
hexacyclo[7.6.1.1^{11,14}.0^{2,8}.0^{5,7}.0^{10,15}]heptadeca-3,12-dien 158b

Unter analogen Bedingungen wie oben beschrieben, wird mit Bromo-
form auch ein Dibromcarbenaddukt erhalten, dessen ^1H -NMR-Spektrum
sich nur unwesentlich von dem des Dichlorcarbenadduktes unter-
scheidet. Ausbeute 84 % . Schmp.: 147 - 148 °C (aus MeOH).

IR (KBr) : 3015, 2975 sh, 2950 sh, 2930, 2910, 2870, 2850, 1650,
1460, 1450, 765, 760, 750, 705, 625, 560 cm^{-1} .

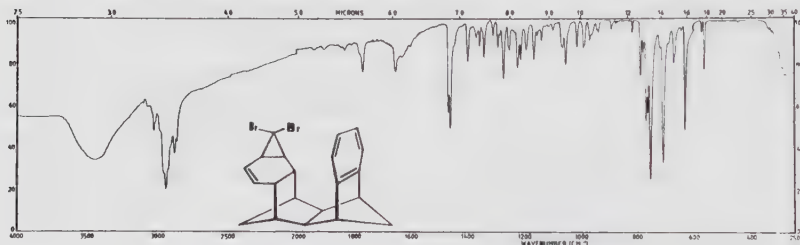


Abb. 125 IR - Spektrum von 158b (KBr)

^1H -NMR (90 MHz, CCl_4) : τ = 2.63-3.23 (m/4H), 4.37 (ddd/1H)
 $J=10$ Hz $J'=5$ Hz $J''=2$ Hz, 4.67 (dd/1H) $J=10$ Hz
 $J'=3.5$ Hz, 6.78 (m/2H), 7.37 (m/2H), 7.82 (m/1H),
7.93-8.27 (mc/5H), 8.37-8.92 (mc/5H).

Abb. des Spektrums siehe nächste Seite.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ (432.3) : Ber. C 58.35 H 4.66 Br 36.99
Gef. C 58.44 H 4.66 Br 37.24

UV (CH_3CN) : $\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) : 277 (780), 270 (1000), 263 sh (1050),
220 (10100) .

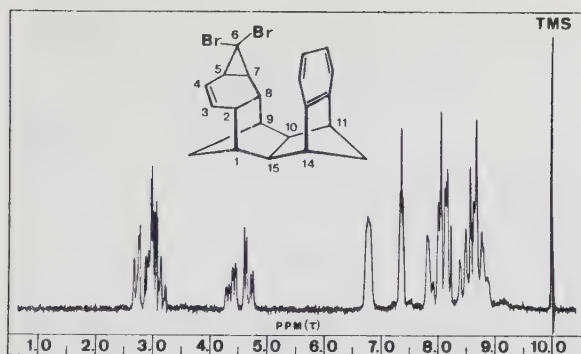
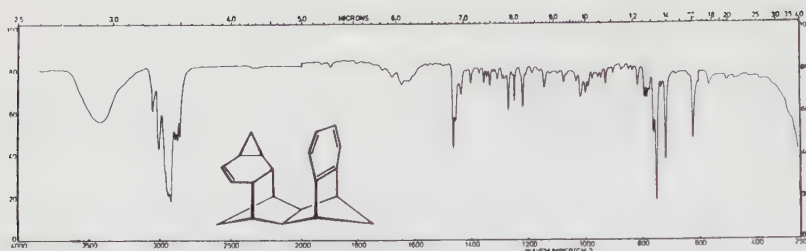


Abb.127 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 158b in CCl_4

(1 α ,2 β ,5 α ,7 α ,8 β ,9 α ,10 α ,11 α ,14 α ,15 α)-12,13-Benzo-hexacyclo -
[7.6.1.1 ^{11,14} .0 ^{2,8} .0 ^{5,7} .0 ^{11,15}]heptadeca-3,12-dien 159

3.26 g (9.5 mmol) 158 werden in 25 ml abs. THF gelöst und innerhalb von 30 min. zu einer Lösung von 5 g Na in 200 ml flüssigem NH_3 (-70°C) zugetropft. Nach etwa 3 h Rühren wird vorsichtig ein Überschuß an festem NH_4Cl zugegeben, um restliches Na zu vernichten. Nach Auftauen über Nacht wird mit H_2O verdünnt und mit CH_2Cl_2 mehrfach extrahiert. Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum ergibt nach säulenchromatographischer Reinigung ein hellgelbes Öl, welches auf Zusatz von wenig Methanol bei 0°C kristallisiert. Man isoliert 2.4 g (92 %) weiße Kristalle vom Schmelzpunkt $124 - 125^\circ\text{C}$.

IR (KBr) : 3055, 3010, 2960 sh, 2940, 2920, 2895, 2880, 2860, 1465, 1455, 1270, 1250, 1220, 760, 750, 720, 620 cm^{-1} .

Abb. 128 IR - Spektrum von **159** (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) : τ = 2.80-3.16 (m/4H), 4.30 (ddd/1H), 5.16 (dd/1H), 6.83 (m/2H), 7.40 (m/2H), 7.95 (m/1H), 8.07 (m/2H), 8.23 (m/1H), 8.33 (d/1H) $J=9$ Hz, 8.40 (d/1H) $J=9$ Hz, 8.70-8.93 (m/2H), 9.00-9.33 (m/1H), 9.40-9.70 (m/2H), 10.65 (dt/1H).

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : τ = 2.76-2.81 (m/1H), 2.87-2.92 (m/1H), 2.98-3.05 (m/2H), 4.20 (ddd/1H) $J=10.5$ Hz $J'=4.5$ Hz $J''=1.5$ Hz, 5.05 (dd/1H) $J=10.5$ Hz $J'=3.8$ Hz, 6.74 (m/1H), 6.78 (m/1H), 7.28-7.40 (m/2H), 7.89 (m/1H), 7.98 (d/1H) $J=9$ Hz, 8.08 (d/1H) $J=9$ Hz, 8.17 (m/1H), 8.32 (d/1H) $J=9$ Hz, 8.53 (d/1H) $J=9$ Hz, 8.73 (d/1H) $J=9$ Hz, 8.80 (d/1H) $J=9$ Hz, 9.03-9.11 (m/1H), 9.38 (dt/1H) $J=8.3$ Hz $J'=3$ Hz, 9.47 (td/1H) $J=6$ Hz $J'=8.3$ Hz, 10.63 (td/1H) $J=4.8$ Hz $J'=3.0$ Hz.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}$ (274.4) : Ber. C 91.91 H 8.09

Gef. C 91.94 H 8.13

UV (CH_3CN) : $\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) : 276 (750), 269 (900), 262 (1000), 220 (9500).

(1 α ,2 α ,3 α ,6 α ,7 α ,8 α ,9 β ,14 β)-4,5-Benzo-10,13-diphenyl-11,12-diazapentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]hexadeca-4,10,12-trien **161**

Zu 208 mg (1 mmol) **98** in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man 1 mmol 3,6-Diphenyltetrazin in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst, tropfenweise zu, wobei jedesmal eine sofortige Entfärbung der violetten Lösung zu be-

obachten ist. Gegen Ende der Zugabe bleibt die violette Färbung bestehen und man läßt deshalb die Reaktionsmischung über Nacht stehen. Der nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende Feststoff wird durch Säulenchromatographie ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) gereinigt. Man isoliert 380 mg (92 %) hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 167 - 168 °C.

IR (KBr) : 3050, 2950, 2880, 2860, 1585, 1555, 1530, 1465, 1455, 1440, 1360, 1340, 1265, 1205, 1175, 750, 740, 685, 605 cm^{-1} .

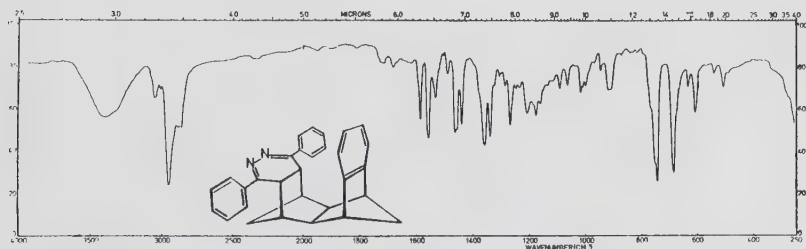


Abb.129 IR - Spektrum von 161 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) : τ = 2.13-2.36 (m/4H), 2.50-2.75 (m/6H), 2.80-3.00 (m/4H), 6.60 (m/2H), 7.27 (m/2H), 7.37 (s/2H) ω = 3 Hz, 7.60 (m/2H), 7.82 (d/1H) J = 9 Hz, 8.03 (d/1H) J = 9 Hz, 8.50 (m/2H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (414.6) : Ber. C 86.90 H 6.32 N 6.78
Gef. C 86.53 H 6.18 N 6.47

UV (CH_3CN) : λ_{max} (ϵ) : 310 (12000), 299 (12500), 287 (10800), 273 (28000), 259 (36000), 251 (29000), 220 (98000).

(1 α ,2 α ,3 α ,6 α ,7 α ,8 α ,14 β)-4,5-Benzo-10,13-diphenyl-11,12-diazapentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]hexadeca-4,9,12-trien 162

Beim Sublimieren (150 °C/1 Torr) und rückfließenden Erhitzen von 207 mg (0.5 mmol) 161 in Dichlorbenzol erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) 155 mg (74 %) hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt :
161 - 162 °C (aus EtOH).

IR (KBr) : 3410, 3320, 3050, 3020, 2950, 2890, 2860, 1590, 1485,
1460, 1450, 1350, 1320, 1305, 1270, 1015, 745, 690 cm^{-1} .

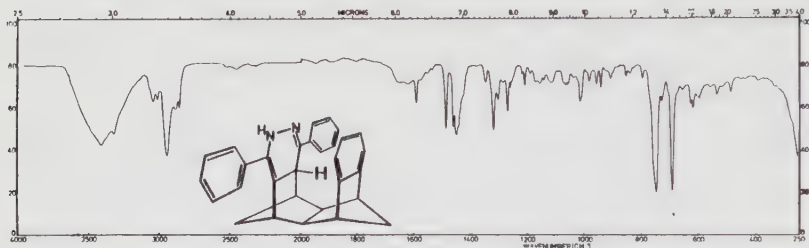


Abb. 130 IR - Spektrum von 162 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : τ = 2.50-2.55 (m/4H), 2.58-2.65 (m/6H),
2.68 (d/1H) $J=7$ Hz, 2.76 (d/1H) $J=7$ Hz, 2.98-3.08
(m/2H), 6.50 (m/1H), 6.53 (m/1H), 7.02 (m/2H), 7.22
(m/1H), 7.79 (d/1H) $J=8.3$ Hz, 7.88 (d/1H) $J=8.3$ Hz,
8.20 (m/1H), 8.40 (d/1H) $J=9$ Hz, 9.00 (d/1H) $J=9$ Hz.

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (414.6) : Ber. C 86.90 H 6.32 N 6.78
Gef. C 86.79 H 6.29 N 6.72

UV (CH_3CN) : $\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) : 300 (5500), 292 (5800), 285 (6300), 278
(4200), 258 (1800), 251 (950).

10-Oxa-pentacyclo[6.4.0.0³,7.0^{4,12}.0^{9,11}]dodec-5-en 192 und
6,11-Dioxa-hexacyclo[7.4.0.0³,8.0⁴,13.0⁵,7.0^{10,12}]tridecan 193

Zu 432 mg (3 mmol) 42 in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei 0 °C eine
Lösung von 650 mg 85 %iger m-Chlorperbenzoesäure in 50 ml CH_2Cl_2 .
Nach 24 Stunden Rühren unter N_2 bei Raumtemperatur wird die Lö-
sung von ausgefallener m-Chlorbenzoesäure abfiltriert. Die orga-
nische Phase wird mit je dreimal 50 ml Na_2CO_3 - und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lö-
sung gewaschen. Nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmit-
tels wird der ölige, gelbe Rückstand (510 mg) an einer Kieselgel-
säule chromatographiert. Mit n-Pentan/Ether (10 : 1) erhält man
das Monoepoxid 192, 290 mg (60 %), mit Chloroform wird das Di-
epoxid 193, 155 mg (29 %), eluiert.

10-Oxa-pentacyclo[6.4.0.0³.7.0⁴.12.0⁹.11]dodec-5-en **193**

Schmp.: 168 °C (im abgeschm. Röhrchen).

IR (Film) : 3050, 3020, 2980 sh, 2945, 2860, 1392, 1385, 1330,
1315, 1252, 1180, 1000, 975, 925, 900, 848, 830 cm⁻¹.

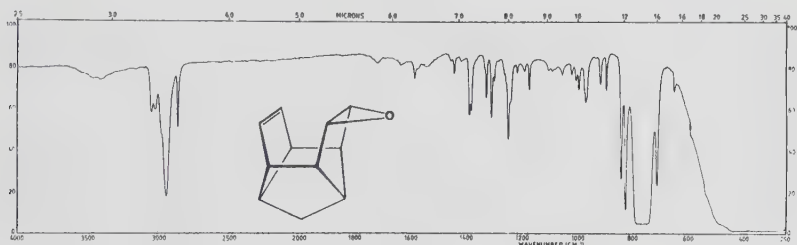


Abb. 131 IR - Spektrum von **192** (CCl₄ auf NaCl)

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄) : τ = 4.07 (m/2H), 6.78 (s/2H), 7.07 (m/1H),
7.40-8.00 (m/5H), 8.43 (s/2H).

¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃) : δ = 136.75 (C-5(6)), 60.62 (C-3),
59.08 (C-9(11)), 46.51 (C-4(7)), 44.42 (C-1), 43.48
(C-8(12)), 31.05 (C-2) ppm.

C₁₁H₁₂O (160.2) : Ber. C 82.46 H 7.55
Gef. C 82.18 H 7.25

6,11-Dioxa-hexacyclo[7.4.0.0³.8.0⁴.13.0⁵.7.0¹⁰.12]tridecan **193**

Schmp.: 281 - 283 °C (im abgeschm. Röhrchen) Sintern ab 250 °C.

IR (KBr) : 3020, 2980, 2930, 2860, 1395, 1385, 1260, 1040,
840, 815 cm⁻¹.

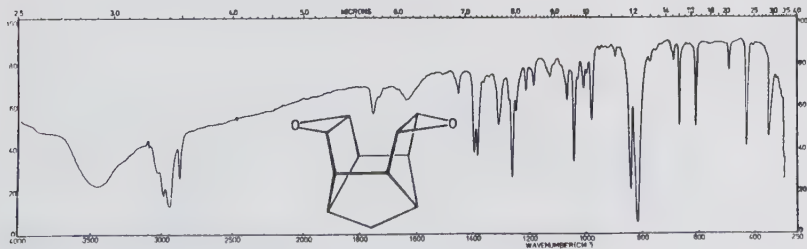


Abb. 132 IR - Spektrum von **193** (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) : $\tau = 6.57$ (s/4H) $\omega = 3$ Hz, 7.35 (m/4H),
7.73 (m/2H), 8.57 (s/2H) $\omega = 4$ Hz.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (176.2) : Ber. C 74.97 H 6.86
Gef. C 75.21 H 6.67

10-(p-Toluolsulfonyl)-10-aza-pentacyclo[6.4.0.0^{3,7}.0^{4,12}.0^{9,11}] -
dodec-5-en **202**

144 mg (1 mmol) **42** wird in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst. Man gibt eine Lösung von 177 mg (0.9 mmol) Tosylazid in 2 ml CH_2Cl_2 hinzu, worauf nach kurzer Zeit eine Erwärmung der Lösung und Stickstoffentwicklung einsetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Laut NMR-Spektrum hat sich nur ein Monoaddukt gebildet. Man kristallisiert aus Ethanol in der Kälte um. Ausbeute 256 mg (91 %) bezogen auf Tosylazid. Schmp.: 181 °C.

IR (KBr) : 3060, 2970, 2950, 2930, 2860, 1595, 1360, 1315, 1305,
1290, 1160, 1090, 920, 915, 880, 815, 745, 670, 575,
555, 535 cm^{-1} .

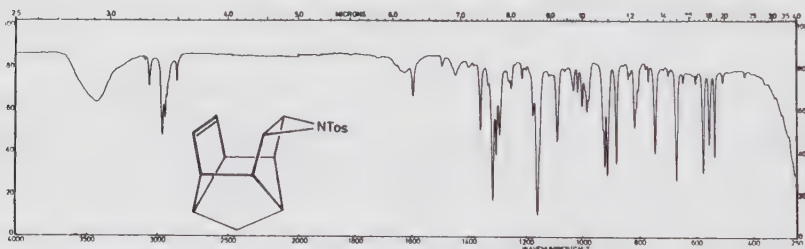


Abb.133 IR - Spektrum von **202** (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) : $\tau = 2.33$ (d/2H) $J=8$ Hz, 2.82 (d/2H)
 $J=8$ Hz, 4.03 (pst/2H), 6.93 (s/2H), 7.13 (m/1H),
7.47-7.67 (m/3H), 7.92 (dd/2H) $J=9$ Hz $J'=4$ Hz,
8.50 (s/2H) $\omega = 3$ Hz.

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ (313.4) : Ber. C 69.98 H 6.11 N 4.47 S 10.23
Gef. C 69.89 H 6.05 N 4.52 S 10.21

6,11-(p-Toluolsulfonyl)-6,11-diaza-hexacyclo -
[7.4.0.0^{3,8}.0^{4,13}.0^{5,7}.0^{10,12}] tridecan 209

414 mg (2.1 mmol) Tosylazid in 2 ml CCl₄ und 144 mg (1 mmol) 42 in 2 ml CCl₄ werden gemischt. Nach kurzer Zeit beginnt unter Erwärmung eine heftige N₂-Entwicklung. Nach Abkühlen der Lösung bildet sich allmählich ein feinkristalliner Niederschlag, der sich beim Stehen über Nacht im Kühlschrank noch vervollständigt. Dieser wird abfiltriert und erweist sich als reines Bisaziridin (410 mg). Im Filtrat verbleibt noch etwas Bisaziridin und ca. 5 % Monoaziridin. Ausbeute an Bisaziridin 85 %. Schmp.: 256 - 257 °C.

IR (KBr) : 3060, 3000, 2990, 2970, 2950, 2870, 1595, 1360, 1320, 1305, 1290, 1180, 1160, 1090, 905, 870, 740, 670, 595, 550, 540 cm⁻¹.

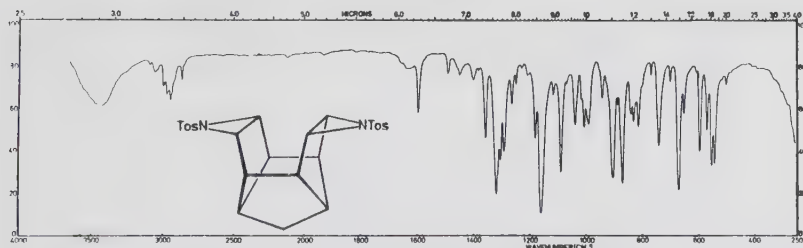


Abb.134 IR - Spektrum von 209 (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) : τ = 2.33 (d/4H) J=8 Hz, 2.73 (d/4H) J=8 Hz, 6.57 (s/4H), 7.60 (s/6H), 7.68 (m/4H), 7.75 (m/2H), 8.70 (s/2H) ω = 4 Hz.

C₂₅H₂₆N₂O₄S₂ (482.6): Ber. C 62.22 H 5.43 N 5.80 S 13.29
Gef. C 62.01 H 5.37 N 5.39 S 13.34

Pentacyclo[6.4.0.0^{3,7}.0^{4,12}.0^{9,11}] dodec-5-en 175 und
Hexacyclo[7.4.0.0^{3,8}.0^{4,13}.0^{5,7}.0^{10,12}] tridecan 176

Zu 5.77 g (40 mmol) 42 in 100 ml abs. Ether wird, unter Zusatz von 500 mg CuBr, die aus 34.5 g (160 mmol) N-Nitrosotosylamid erzeugte Diazomethanmenge unter starkem Rühren zugetropft. Nach Abfiltrieren von CuBr und Abdestillieren des Ethers wird durch Filtrieren

an einer kurzen Kieselgelsäule mit n-Pentan von Kupferspuren befreit. Nach mehrmaligem verlustreichem Chromatographieren an einer mit 20 % AgNO_3 imprägnierten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{N}$ - Säule wird eine weitgehende Trennung erzielt. Analytische Mengen, sowie Proben für PE-Spektroskopie, werden durch präparative Gaschromatographie erhalten (SE 30, 10 %, 3 m, 95 °C, He).

Pentacyclo[6.4.0.0^{3,7}.0^{4,12}.0^{9,11}]dodec-5-en 175

Ausbeute nach Chromatographie ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{N}$, 20 % AgNO_3 , n-Pentan) 1.75 g (25 %). Schmp.: 86 - 87 °C.

IR (KBr) : 3050, 3030, 3000, 2935, 2860, 1455, 1395, 1320, 1310, 1260, 1250, 1033, 1022, 870, 850 cm^{-1} .

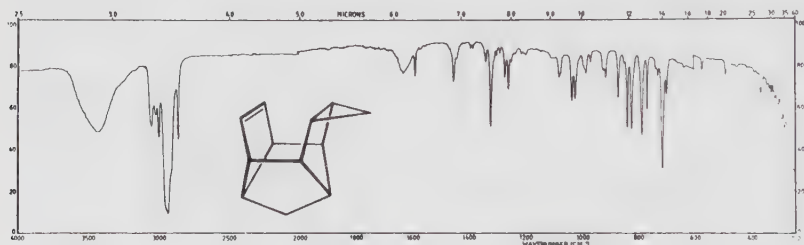


Abb. 135 IR - Spektrum von 175 (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CCl_4) : τ = 4.07 (pst/2H), 7.23 (m/1H), 7.62 (m/2H), 7.93 (s/2H) ω = 3 Hz, 8.05 (d/1H) J = 4 Hz, 8.55 (s/2H) ω = 3 Hz, 9.05 (dd/2H) J_{cis} = 7.5 Hz J_{tr} = 3.5 Hz, 9.48-9.80 (m/2H).

¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl_3) : δ = 137.69 (C-5(6)), 59.10 (C-3), 48.08 (C-4(7)), 45.12 (C-8(12)), 43.88 (C-1), 30.91 (C-2), 20.77 (C-9(11)), 10.63 (C-10) ppm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (158.2) : Ber.	C	91.08	H	8.92
Gef.	C	91.14	H	8.89

PE : eV = 8.6, 9.3, 9.6 ?, 9.9 .

Hexacyclo[7.4.0.0^{3,8}.0^{4,13}.0^{5,7}.0^{10,12}]tridecan 176

Ausbeute nach Chromatographie ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{N}$, 20 % AgNO_3 , n-Pentan) 2.1 g (30.5 %). Schmp.: 39 - 41 °C.

IR (Film) : 3050, 3020, 2990, 2950, 2910, 2850, 1450, 1310, 1090, 1025, 1015, 855, 800, 645 cm^{-1} .

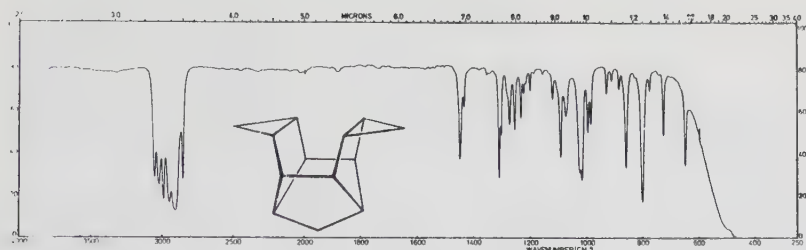


Abb. 136 IR - Spektrum von 176 (Film)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4) : τ = 8.00 (m/4H), 8.20 (m/2H), 8.73 (s/2H), 8.80 (dd/4H) J_{cis} = 7.5 Hz $J_{\text{tr.}}$ = 3.0 Hz, 9.48-9.80 (m/4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3) : δ = 43.57 (C-4(8,9,13)), 40.20 (C-1(3)), 29.32 (C-2), 19.03 (C-5(7,10,12)), 10.33 (C-6(11)) ppm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ (172.3) : Ber. C 90.64 H 9.36
Gef. C 91.04 H 9.27

PE : eV = 9.4, 9.6 .

Pentacyclo[6.4.0.0^{3,7}.0^{4,12}.0^{9,11}]dodecan 184

80 mg (0.5 mmol) Homodien 175, 196 mg (1 mmol) Azodicarbonsäure-dikaliumsalz und 120 mg (2 mmol) Eisessig werden in 20 ml THF suspendiert und 2 Tage mit dem Magnetrührer gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum bei 0 °C abgezogen und der ölige Rückstand durch präparative Gaschromatographie gereinigt. Das Rohprodukt besteht laut GC zu 95 % aus Hydrierungsprodukt. Ausbeute nach präparativer Gaschromatographie 55 mg (69 %). Schmp.: 39 - 41 °C.

IR (KBr) : 3060, 3020, 2990, 2920, 2850, 1460, 1445, 1310, 1020, 820, 790 cm^{-1} .

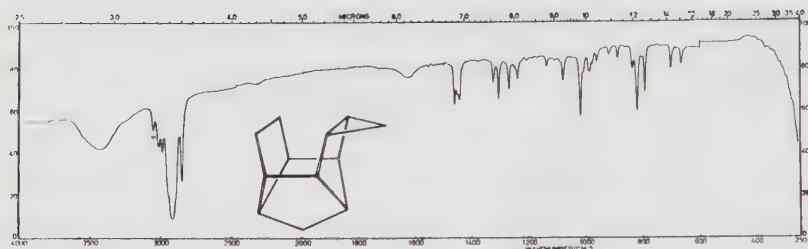


Abb. 137 IR - Spektrum von 184 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4) : τ = 7.87-8.13 (m/5H), 8.15-8.37 (m/4H),
8.47 (m/1H), 8.62 (m/2H), 8.87 (dd/2H) J_{cis} = 7.5 Hz
 J_{tr} = 3.5 Hz, 9.53-9.87 (m/2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ (160.3) : Ber. C 89.93 H 10.07
Gef. C 89.75 H 9.91

PE : eV = 9.1, 9.6 .

Tetracyclo[6.3.0.0^{3,7}.0^{4,11}]undec-5-en 186 und
Tetracyclo[6.3.0.0^{3,7}.0^{4,11}]undecan 187

Zu 360 mg (2.5 mmol) 42 in 50 ml abs. THF suspendiert man unter starkem Rühren 784 mg (4 mmol) fein pulverisiertes Azodicarbon-säure-dikaliumsalz und gibt 480 mg (8 mmol) Essigsäure zu. Man rührt solange (ca. 2 Tage), bis die gelbe Farbe der Azoverbindung einer rein weißen von K-Acetat gewichen ist. Verdünnen mit 100 ml Wasser, Extrahieren mit dreimal 50 ml n-Pentan, Trocknen und Abdestillieren der Lösungsmittel ergibt 350 mg farbloses Öl, welches laut GC- und NMR-Analyse zu ca. 50 % aus 186 und zu 50 % aus 187 besteht. Die Hälfte des Öls wird durch präparative Gaschromatographie getrennt (SE 30, 10 %, 3 m, 85 °C, He) und man erhält 65 mg (36 %) 186 (1. Fraktion) in kristalliner Form, sowie 70 mg (38 %) 187 (2. Fraktion) ebenfalls in kristalliner Form.

Schmelzpunkte und spektroskopische Daten sind identisch mit den Literaturangaben (169).

Hexacyclo[5.5.0.0²,5.0³,11.0⁴,9.0⁸,12]dodecan 183 und
 Pentacyclo[6.4.0.0³,7.0⁴,12.0⁹,11]dodecan 184

474 mg (3 mmol) Homodien 175 gelöst in 300 ml UV-Acetonitril werden 115 h bis zum vollständigen Umsatz (GC-Kontrolle) bei -35 °C mit einem 150 W Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt. Die Photolyse ist von starker Polymerbildung begleitet. Die während der Photoreaktion durchgeführte GC-Kontrolle zeigt die allmählich Bildung von 2 neuen Produkten im Verhältnis ca. 3 : 2, das eine mit kürzerer, das andere mit längerer Retentionszeit als das Homodien 175. Zur Aufarbeitung wird die Photolyselösung mit 500 ml Wasser verdünnt, wobei Trübung und Polymerflockung eintritt. Dann wird sechsmal mit je 100 ml n-Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanextrakte werden noch zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Danach wird das n-Pentan über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der ölige Rückstand, 120 mg, wird über eine kleine Kieselgelsäule mit n-Pentan vorgereinigt. Durch präparative Gaschromatographie (SE 30, 10 %, 3 m, 85 °C, He) gelingt die Trennung der beiden Komponenten. Beide fallen als wachsartige Festkörper an. Photocyclisierungsprodukt: 27 mg (6 %)
 Photohydrierungsprodukt : 18 mg (4 %).

Hexacyclo[5.5.0.0²,5.0³,11.0⁴,9.0⁸,12]dodecan 183

Schmp.: 157 - 159 °C.

IR (Film) : 2950, 2920, 2850, 1465, 1455 cm⁻¹.



Abb.138 IR - Spektrum von 183 (Film)

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : τ = 7.06 (m/2H), 7.22 (m/2H), 7.29 (m/2H), 7.53 (m/3H), 7.87 (m/1H), 8.59 (d/1H)
 J_{gem.} = 12 Hz, 8.76 (m/2H), 8.93 (td/1H) J = 12 Hz
 J' = 5 Hz.

$C_{12}H_{14}$ (158.2) : Ber. C 91.08 H 8.92
Gef. C 91.09 H 9.12

MS (70 eV) : m/e = 158 (8 %, M^+), 92 (100 %, $C_7H_8^+$), 91 (35 %, $C_7H_7^+$), 80 (33 %), 79 (56 %), 67 (44 %), 66 (62 %, $C_5H_6^+$).

Pentacyclo[6.4.0.0³,7.0⁴,12.0⁹,11]dodecan 184

Spektroskopische Daten identisch mit "Diimin-Hydrierungsprodukt".
Siehe S.298

1⁴,15-(9',10'-Phenanthreno)-1,13-diphenyl-hexacyclo -
[11.2.1.0²,12.0³,7.0⁴,11.0⁶,10]hexadeca-8,14-dien-16-on 211

288 mg (2 mmol) 42 und 764 mg (2 mmol) Phencyclon 210 werden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst und 5 Tage bei Raumtemperatur unter N_2 stehen gelassen. Danach ist die tief grün-schwarze Lösung entfärbt (schwach gelb). Man zieht das Methylenchlorid im Vakuum ab und chromatographiert mit $CHCl_3$ an Kieselgel. Man isoliert 960 mg (91 %). Es wird aus Ethanol umkristallisiert.
Schmp.: 258 - 260 °C (Zersetzung, Decarbonylierung).

IR (KBr) : 3090, 3055, 3030, 2935, 2865, 1780, 1600, 1490, 1440, 785, 770, 760, 750, 735, 720, 695 cm^{-1} .

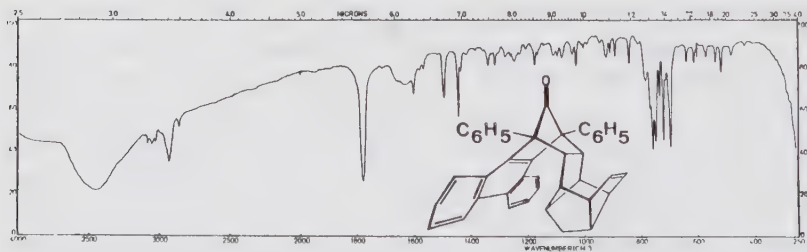


Abb.139 IR - Spektrum von 211 (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$) : τ = 1.37 (d/2H) J=8 Hz, 2.33-3.07 (m/16 H), 3.67 (pst/2H), 6.70 (s/2H) = 3 Hz, 7.33-7.57 (m/3H), 7.72 (dd/2H) J=9 Hz J'=3.5 Hz, 9.13 (s/2H) ω = 5 Hz, 9.73 (m/1H).

$C_{40}H_{30}O$ (526.6) : Ber. C 91.23 H 5.74
Gef. C 90.61 H 5.39

UV (CH₃CN) : $\lambda_{\text{max.}}(\epsilon)$: 311 (13250), 298 (13250), 286 (12300),
271 (31200), 260 (66500), 254 sh (58000), 220 sh
(91000).

2,3-(1',4'-Diphenyl-2',3'-triphenyleno)-tetracyclo -
[6.3.0.0³,7.0⁴,11]undec-5-en 213

100 mg (0.19 mmol) Addukt 211 werden in einem kleinen, mit N₂ ge-
spülten Spitzkölbchen ohne Lösungsmittel im Metallbad auf 270 °C
erhitzt. Nachdem das Addukt unter Rotbraunfärbung bei 258 - 260 °C
geschmolzen ist, wird noch weitere 15 min. bei dieser Temperatur
gehalten, dann abgekühlt und in CH₂Cl₂ gelöst. Durch PSC (SiO₂ /
CH₂Cl₂) wird das Rohprodukt gereinigt. Die stark fluoreszenzlö-
schende Zone (R_F 0.7) enthält das Umlagerungsprodukt, 65 mg (69 %).
Es wird aus MeOH/Et₂O (1 : 1) umkristallisiert. Schmp.: 243 - 245 °C.
IR (KBr) : 3055, 3025, 2940, 2860, 1600, 1495, 1440, 1070, 1025,
755, 725, 700, 565 cm⁻¹.

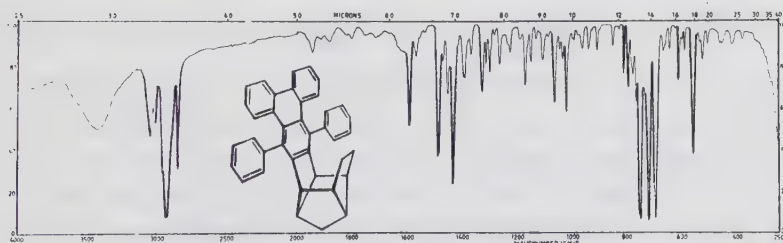


Abb. 140 IR - Spektrum von 213 (KBr)

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : τ = 1.59 (dd/2H) J=8.5 Hz J'=1 Hz, 2.32
(dd/2H) J=8.5 Hz J'=1 Hz, 2.55-2.70 (m/12 H), 2.98
(ddd/2H) J=8.5 Hz J'=7.0 Hz J''=1 Hz, 6.80 (dd/2H)
J=9 Hz J'=4 Hz, 6.91 (m/1H), 7.52 (m/1H), 7.71 (m/2H),
8.33 (s/2H) ω = 4 Hz, 8.40 (m/2H), 8.75 (m/2H).

C ₃₉ H ₃₀ (498.6) : Ber.	C	93.94	H	6.06
Gef.	C	93.75	H	5.75

UV (CH₃CN) : $\lambda_{\text{max.}}(\epsilon)$: 310 sh (15700), 282 (56000), 235
(24000).

15,16-(9',10'-Phenanthreno)-1,14-diphenyl-9-oxa-heptacyclo -
[12.2.1.0²,13.0³,7.0⁴,12.0⁶,11.0⁸,10]heptadec-15-en-17-on **215**

Zu 80 mg (0.5 mmol) **192** in 10 ml CHCl_3 gibt man 190 mg (0.5 mmol) Phencyclon **210** und erhitzt so lange in einer N_2 -Atmosphäre unter Rückfluß, bis die dunkelgrüne Farbe der Reaktionsmischung einer schwach gelben gewichen ist (ca. 18 h). Man zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und kristallisiert aus MeOH / Ether um. Ausbeute 240 mg (89 %).

Schmp.: 279 - 281 °C (unter Zersetzung).

IR (KBr) : 3080, 3050, 3025, 3000, 2935, 2860, 1775, 1600, 1495, 1445, 1390, 845, 830, 755, 745, 720, 695 cm^{-1} .

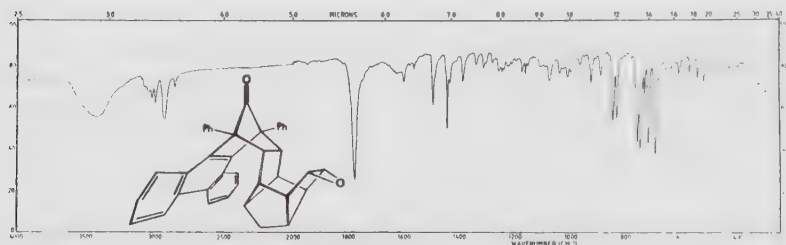


Abb.141 IR - Spektrum von **215** (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CDCl_3) : τ = 1.27 (d/2H) J =8 Hz, 2.20-3.06 (m/16 H), 6.30 (s/2H) ω =3 Hz, 6.37 (s/2H) ω =3 Hz, 7.50 (dd/2H) J =9 Hz J' =3 Hz, 7.70 (dd/2H) J =9 Hz J' =3 Hz, 8.03 (m/1H), 9.20 (s/2H) ω =4.5 Hz, 9.82 (m/1H).

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (542.6) : Ber.	C	88.54	H	5.57
Gef.	C	88.21	H	5.38

UV (Cyclohexan) : λ_{max} (ε) : 310 (12800), 297 (13500), 286 (12500) 271 (31000), 260 (66000), 254 (56000), 220 sh (92000).

Thermolyse von **215** :

100 mg (0.18 mmol) **215** werden in einem 10 ml Spitzkölbchen unter N_2 -Atmosphäre auf 280 °C erhitzt, wobei Schmelze und Gasentwick-

lung einsetzen. Man hält noch 10 min. bei dieser Temperatur, läßt abkühlen und chromatographiert an einer präparativen Dünnschichtplatte ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$). Sowohl im Jodbad, als auch mit der UV-Lampe bei zwei verschiedenen Wellenlängen, sind zumindest 6 Zonen unterschiedlicher Intensität sichtbar. Die breiteste, nicht gefärbte, stark fluoreszenzlöschende Zone mit R_F 0.5 wird eluiert und das erhaltene Öl aus Methanol in der Kälte kristallisiert. Man isoliert 40 mg (45 %) nahezu farblose Kristalle. Nochmaliges Umkristallisieren für eine analysenreine Probe ist erforderlich. Schmp.: 290 - 292 °C.

IR (KBr) : 3060, 3040, 3010, 2980, 2950, 2920, 2860, 1595, 1490, 1440, 1010, 845, 815, 790, 720, 695 cm^{-1} .

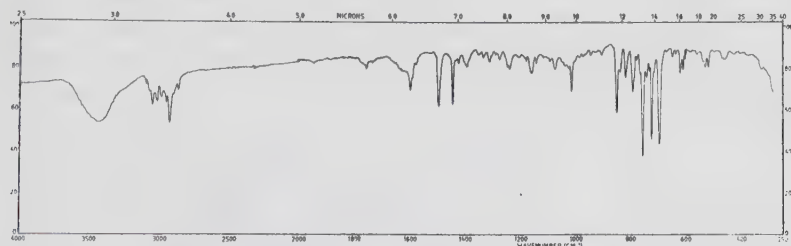


Abb. 142 IR - Spektrum des Thermolyseproduktes von 215 (KBr).

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : τ = 1.27 (d/1H) $J=8$ Hz, 1.36 (d/1H) $J=8$ Hz, 1.88 (d/1H) $J=8$ Hz, 2.22-2.38 (m/3H), 2.50 (d/1H) $J=8$ Hz, 2.56 (ddd/1H) $J=8$ Hz $J'=7$ Hz $J''=1.5$ Hz, 2.68 (ddd/1H) $J=8$ Hz $J'=7$ Hz $J''=1.5$ Hz, 2.72-2.86 (m/3H), 3.02-3.10 (m/3H), 3.35-3.52 (m/1H), 3.77 (d/1H) $J=8$ Hz, 4.95 (d/1H) $J=3$ Hz, 6.48 (m/1H), 6.60 (d/1H) $J=3$ Hz, 7.00 (m/1H), 7.16 (m/1H), 7.29 (dd/1H) $J=10$ Hz $J'=4$ Hz, 7.48 (dd/1H) $J=10$ Hz $J'=4$ Hz, 7.67 (m/1H), 7.83 (m/1H), 8.82 (m/1H), 8.89 (d/1H) $J=11$ Hz, 8.96 (d/1H) $J=11$ Hz.

$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}$ (514.6) : Ber. C 91.02 H 5.88
Gef. C 90.71 H 5.68

MS (70 eV) : m/e = 514 (100 %, M^+).

UV (CH_3CN) : λ_{max} . (ϵ) : 315 (16000), 284 (55000), 240 (21000).

1,9,10,11,12,17,18,19-Octachlor-octacyclo -
 $[15.2.1.1^{9,12}.0^2,16.0^3,7.0^4,15.0^6,14.0^8,13]$ heneicosa-10,18-dien-
 -20,21-dion-bisdimethylketal 227

Man erhitzt 2.0 g (13.9 mmol) 42 und 8.1 g (30.7 mmol) Tetrachlor-
 cyclopentadienon-dimethylketal 93 in 15 ml Xylol (N_2 -Atmosphäre)
 72 Stunden zum Rückfluß. Nach Abfiltrieren von, in Form grober
 Kristalle entstandenem Produkt, wird die Xylollösung im Vakuum
 weitgehend eingengt und mit Methanol versetzt, worauf in der Käl-
 te weiteres Produkt auskristallisiert. Gesamtausbeute 7.9 g (85 %).
 Man kristallisiert aus Methanol und erhält weiße Kristalle mit ei-
 nem Schmelzpunkt von 284 - 285 °C.

IR (KBr) : 3010, 2980, 2970, 2935, 2910, 2860, 2830, 1590, 1440,
 1355, 1305, 1275, 1255, 1240, 1190, 1145, 1120, 1100,
 1055, 1030, 1020, 980, 970, 915, 900, 825, 795, 700,
 625 cm^{-1} .

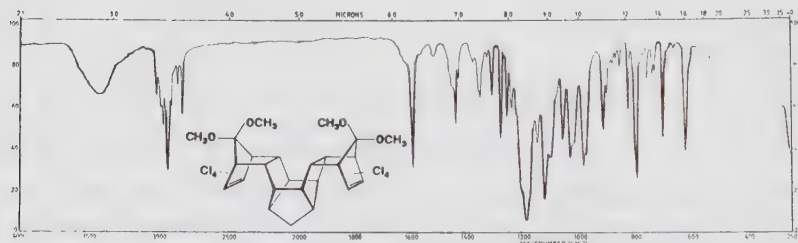


Abb. 143 IR - Spektrum von 227 (KBr)

^1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : τ = 6.32 (s/6H), 6.45 (s/6H), 6.96
 (m/4H), 7.85 (m/4H), 7.88 (m/4H), 8.58 (m/2H).

$C_{25}H_{24}Cl_8O_4$ (672.1) : Ber. C 44.68 H 3.60 Cl 42.20
 Gef. C 44.50 H 3.45 Cl 42.21

UV (CH_3CN) : Endabsorption; kein Maximum oberhalb 220 nm.

Octacyclo[15.2.1.1^{9,12}.0^{2,16}.0^{3,7}.0^{4,15}.0^{6,14}.0^{8,13}]heneicosa -
-10,18-dien-20,21-dion-bisdimethylketal 230

Zur Lösung von 6.35 g (9.45 mmol) 227 und 11.5 g (0.155 mol) tert.-Butanol in 200 ml abs. THF gibt man unter Rückfluß innerhalb 1 Stunde portionsweise 5.5 g (0.24 g-Atom) Na, welches in kleine Stücke mit ca. 5 mm Kantenlänge geschnitten ist. Nach beendeter Zugabe wird nochmals 11.5 g tert.-Butanol und 5.5 g Na zugegeben und weitere 16 h rückfließend erhitzt. Man dekantiert von überschüssigem Na und NaCl ab und wäscht mit je 3 x 100 ml abs. Ether nach. Zur organischen Phase gibt man 0.5 l H₂O, extrahiert dreimal mit je 150 ml CH₂Cl₂, trocknet über MgSO₄ und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das zurückbleibende gelbe Öl wird an SiO₂/CCl₄ chromatographiert und nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man 3.1 g (82 %) weiße Kristalle vom Schmp.: 132 °C.

IR (KBr) : 3040, 3010, 2980, 2960, 2930, 2910, 2890, 2820, 1310, 1305, 1275, 1270, 1260, 1200, 1135, 1100, 1075, 1045, 1015, 915, 840, 730, 595 cm⁻¹.

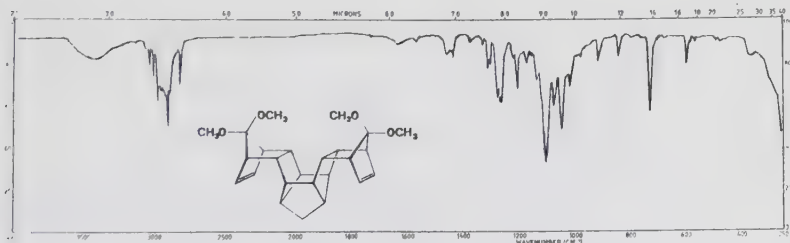


Abb. 144 IR - Spektrum von 230 (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄) : τ = 4.07 (m/4H), 6.83 (s/6H), 7.03 (s/6H), 7.13 (m/4H), 7.38 (m/6H), 8.35 (m/4H), 8.98 (m/2H).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) : τ = 3.94 (m/4H), 6.76 (s/6H), 6.93 (s/6H), 7.06 (m/4H), 7.27 (m/4H), 7.36 (m/2H), 8.29 (m/4H), 8.95 (m/2H).

C ₂₅ H ₃₂ O ₄ (396.5) : Ber.	C	75.73	H	8.14
Gef.	C	74.73	H	7.98

UV (CH₃CN) : Keine Absorption oberhalb 220 nm.

Octacyclo[15.2.1.1^{9,12}.0^{2,16}.0^{3,7}.0^{4,15}.0^{6,14}.0^{8,13}]heneicosa -
-10,18-dien-20,21-dion **231**

Zur Lösung von 1 g (2.5 mmol) **230** in 50 ml CH₂Cl₂ gibt man 50 ml 30 %ige H₂SO₄ und rührt diese Mischung so intensiv mit einem Magnetührer, daß eine Emulsion entsteht. Nach 3 Tagen ergibt eine NMR-Kontrolle ca. 60 % Umsatz, längere Reaktionszeit ergibt keine Verbesserung. Man trennt die CH₂Cl₂-Phase ab, extrahiert die wässrige Phase noch zweimal mit je 100 ml CH₂Cl₂, vereinigt, trocknet über MgSO₄ und zieht anschließend im Vakuum das Lösungsmittel bei Raumtemperatur ab, um Decarbonylierung zu vermeiden. Aus dem verbleibenden Öl kristallisiert nach Zusatz von 5 ml CCl₄ in der Kälte (-15 °C) 0.4 g (52 %) **231** aus, während nicht umgesetztes **230** in Lösung bleibt und erneuter Umsetzung mit 30 %iger H₂SO₄ zugeführt wird. Schmp.: 153 °C (unter Zersetzung).

IR (KBr) : 3020, 3000, 2980, 2940, 2915, 2855, 1795, 1760, 1305,
1165, 1130, 1085, 915, 840, 725, 610 cm⁻¹.



Abb. 145 IR - Spektrum von **231** (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) : τ = 3.57 (m/4H), 7.08 (m/4H), 7.17 (m/4H),
7.53 (m/2H), 8.02 (m/4H), 8.83 (m/2H).

C ₂₁ H ₂₀ O ₂ (304.4) : Ber.	C	82.86	H	6.62
Gef.	C	82.01	H	6.43

UV (CH₃CN) : $\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) : 265 (80), 230 sh (630).

Hexacyclo[10.7.0.0^{3,11}.0^{4,19}.0^{5,10}.0^{13,18}]nonadeca -
6,8,14,16-tetraen 232

Man löst 0.4 g (1.3 mmol) 231 in 10 ml Xylol (Isomerengemisch), erhitzt zum Sieden und kontrolliert die CO-Entwicklung mittels eines Blasen Zählers. Nach ca. 4 h ist keine Gasentwicklung mehr feststellbar. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum, reinigt man das verbleibende braune Öl durch Säulenchromatographie an SiO₂/CCl₄. Man erhält nach Kristallisation aus Methanol 280 mg (87 %) weiße Kristalle vom Schmp.: 107 - 109 °C.

IR (KBr) : 3050, 3020, 2995, 2950, 2930, 2900 sh, 2860, 1585, 1450, 1410, 1365, 1290, 790, 680, 625 cm⁻¹.

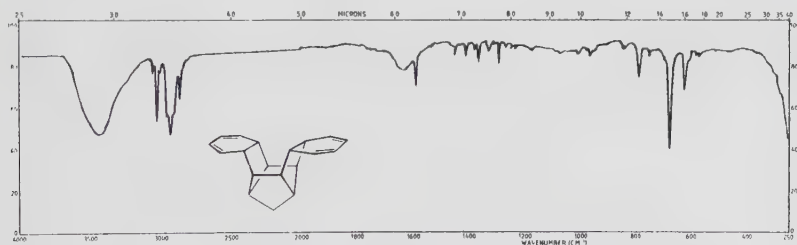


Abb. 146 IR - Spektrum von 232 (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄) : τ = 4.44 (AA'/4H), 4.70 (BB'/4H), 7.23 (m/4H), 7.67 (m/2H), 8.10 (m/4H), 8.57 (m/2H).

C ₁₉ H ₂₀ (248.4) : Ber.	C	91.88	H	8.12
Gef.	C	91.75	H	7.98

UV (CH₃CN) : siehe Abb.32

5,6;9,10-Dibenzo-tetracyclo[6.3.0.0^{3,7}.0^{4,11}]undeca-5,9-dien 226b

140 mg (0.57 mmol) 232 werden mit 3.3 g 10 % Pd/C (Engelhard) in einem glasierten Porzellanmörser innig verrieben und in eine kleine, dickwandige Glasampulle gefüllt. Die zugeschmolzene Ampulle wird in einem Metallbad 30 min. auf 200 °C erhitzt. Nach Abkühlen extrahiert man den Ampulleninhalt mit CH₂Cl₂, filtriert von Aktivkohle ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das kristalline, gelbe Rohprodukt, 70 mg (50 %), wird aus CH₃CN bei -15 °C um-

kristallisiert. Man erhält weiße Nadeln vom Schmp.: 157 - 158 °C. Unter den genannten Bedingungen entstehen keine Hydrierungsprodukte.

IR (KBr) : 3010, 2940, 2860, 1465, 1455, 1265, 765, 740, 530 cm⁻¹.

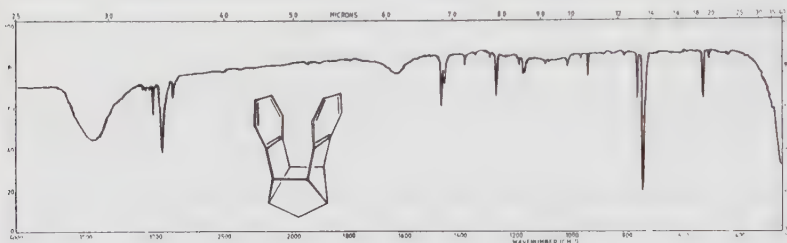


Abb. 147 IR - Spektrum von **226b** (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄) : τ = 3.33 (s/8H) ω = 3 Hz, 6.56 (m/2H), 7.20 (m/4H), 8.07 (m/2H).

¹³C-NMR (62.8 MHz, CDCl₃) : δ = 148.63 (C-5(6,9,10)), 125.37 (C-m), 123.76 (C-o), 62.35 (C-1(3)), 51.23 (C-4(7,8,11)), 34.31 (C-2) ppm.

C ₁₉ H ₁₆ (244.3) : Ber.	C	93.40	H	6.60
Gef.	C	92.96	H	6.58

UV (CH₃CN) : siehe Abb.31

13,15-Dioxa-hexacyclo[6.4.3.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{6,10}.0^{9,12}] -
pentadeca-14-thion **235**

960 mg (5 mmol) Diol **173** werden zusammen mit 980 mg (5.5 mmol) N,N'-Thiocarbonylbisimidazol 3 Stunden rückfließend in abs. Benzol erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der braune, feste Rückstand an einer Kieselgelsäule mit CH₂Cl₂ chromatographiert. Die Fraktionen 1 - 3 enthalten reines Thiokarbonat **235**. Spätere Fraktionen enthalten nicht umgesetztes N,N'-Thiocarbonylbisimidazol und Imidazol. Ausbeute des relativ schwer löslichen Thiokarbonats 860 mg (74 %). Man kristallisiert aus CH₃Cl um. Schmp.: 294 - 296 °C.

IR (KBr) : 2955, 2930, 2900, 2860, 1425, 1310, 1300, 1295, 1280,
1265, 1255, 1240, 1220, 1140, 1110, 1040, 1035, 1000,
680 cm^{-1} .

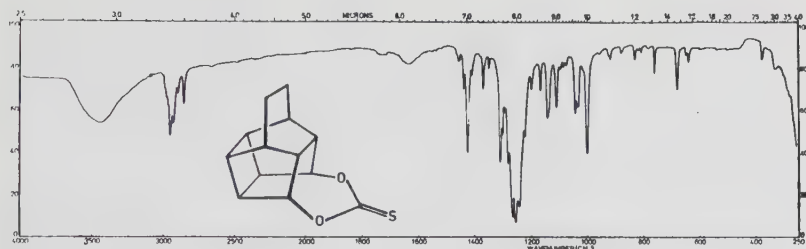


Abb.148 IR - Spektrum von 235 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) : τ = 5.70 (m/2H), 6.75 (m/2H), 7.07
(m/2H), 7.34 (m/2H), 8.07-8.77 (m/6H).

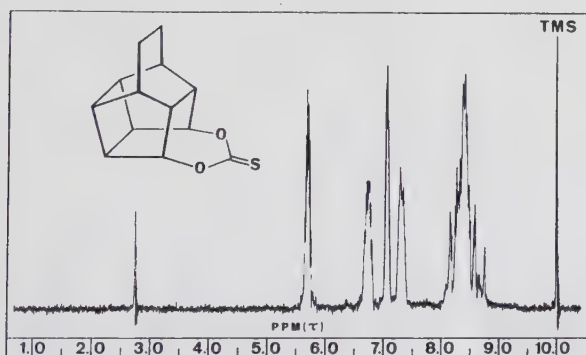


Abb.149 90 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 235 in CDCl_3

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{SO}_2$ (234.3) : Ber.	C	66.62	H	6.02	S	13.68
Gef.	C	66.48	H	5.82	S	13.48

Umsetzung von 235 mit $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$:

Nach 3-tägigem, rückfließendem Erhitzen von 235 in reinem
 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ unter N_2 -Atmosphäre ist kein 43 nachweisbar.

3,7-Dijodid-pentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{4,12}.0^{5,9}]dodecan 174c

In einer 1 L-Apparatur mit Rückflußkühler, Trockenrohr und KPG - Rührer gibt man zu 120 g 85 %iger H_3PO_4 portionsweise 90 g P_2O_5 , wobei exotherme Reaktion eintritt. Anschließend gibt man 160 g KJ und 28.8 g (0.15 mol) Diol 173c hinzu, erwärmt mit dem Ölbad auf 110 °C und rührt bei dieser Temperatur 12 h. Es entsteht eine schwarzbraune, zähflüssige Masse und elementares Jod. Man setzt ca. 1 kg Eis zu und extrahiert mehrfach mit Et_2O . Die organische Phase wird mit 10 %iger Sulfit-Lösung und anschließend mit H_2O gewaschen, getrocknet und falls notwendig mit Aktivkohle behandelt. Nach Abdestillieren des Ethers erhält man ein braunes Öl, welches nach einiger Zeit in geringem Umfang kristallisiert. Ausbeute 44 g (71 %). Das Rohprodukt enthält in verschiedenen Ansätzen jeweils den polycyclischen Ether 236 in unterschiedlichen Mengen (15 - 30 %), welcher durch Sublimation größtenteils abgetrennt werden kann. Schmp.: Öl, Isomerengemisch $C_{12}H_{14}J_2$.

IR (Film) : 2950 sh, 2930, 2855, 1455, 1440, 1312, 1285, 1270, 1260, 1210, 1200, 1182, 1172, 1155, 1150, 990, 895, 815, 760, 708, 685, 668 cm^{-1} .

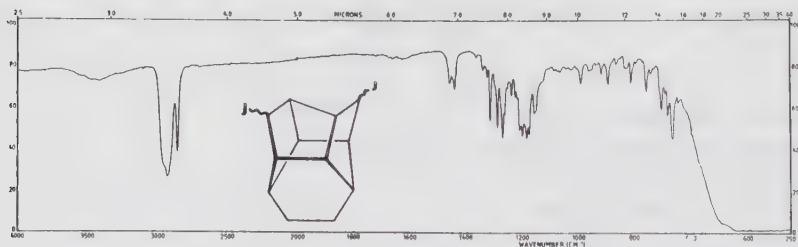


Abb.150 IR - Spektrum von 174c (Film)

^1H -NMR (250 MHz, CCl_4) : τ = 5.96 (s), 6.00 (s), 6.13 (s), 6.20 (s), 6.71 (m), 6.80 (m), 7.38 (m), 7.47 (m), 7.55 (m), 7.66 (m), 7.75 (m), 7.85 (m), 7.94 (m), 8.30 - 8.60 (mc) (Isomerengemisch).

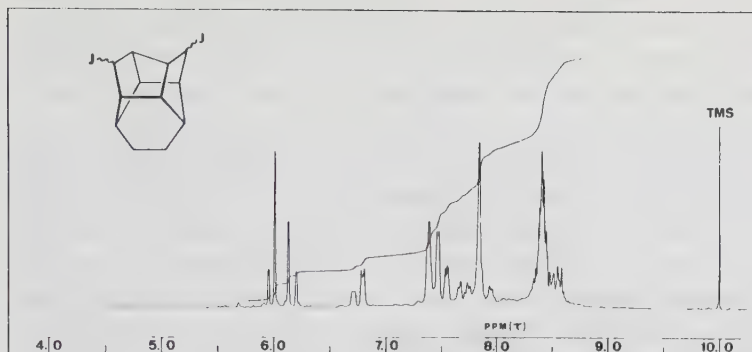


Abb. 151 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **174c** in CDCl_3

Tetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-2,6-dien **43**

41,2 g (0,1 mol) Isomerengemisch der Dijodide **174c** in 100 ml abs. THF werden unter N_2 bei Raumtemperatur zu einer gerührten Suspension von 12 g Na in 100 ml abs. THF innerhalb 1 Stunde zuge- tropft, wobei sich die Reaktionsmischung bis zum Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein weißer Niederschlag von NaJ. Nach beendeter Zugabe wird noch weitere 6 h rückfließend erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die THF-Lösung von überschüssigem Na abde- kantiert, das im Kolben zurückbleibende Na noch mehrmals mit n- Pentan gewaschen und die vereinigten organischen Phasen mit 500 ml H_2O versetzt. Die n-Pentan/THF-Lösung wird dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Man destilliert das Pentan/THF-Gemisch im schwachen N_2 -Strom über eine Vigreuxkolonne ab. Das erhaltene gelbe Öl wird mit n-Pentan chromatographiert. Säulenbepackung: 1. Schicht: 200 g Al_2O_3 N, imprägniert mit 40 g AgNO_3 in 38 ml dest. H_2O ; 2. Schicht: 100 g Kieselgel. Da das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{N}$ durch die wässrige Silbernitrat-Lösung zur Aktivitätsstu- fe V deaktiviert wird, ist eine Übersichtung mit Kieselgel er- forderlich, um eine Abtrennung von Polymeren und anderen Verunrei- nigungen zu garantieren. Damit die Komplexbildung des Diens mit Ag^+ -Ionen auf der Säule quantitativ wird, empfiehlt es sich, das Substanzgemisch über Nacht auf der Säule zu belassen und erst

dann die nicht komplexfähigen Anteile mit n-Pentan quantitativ zu eluieren. Anschließend wird das Säulenmaterial getrennt aus der Säule entfernt und getrocknet. Nur das Al_2O_3 wird in einem 1 L Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, N_2 -Zuleitung und zwei hintereinander geschalteten Intensivkühlern bestückt ist zusammen mit 500 ml konz. Ammoniak-Lösung unter Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich an der Kühlschlange weiße Kristalle ab, die von Zeit zu Zeit mit Pentan in einen Kolben gespült werden. Das Kochen mit konz. Ammoniak wird solange fortgesetzt, bis sich an der Kühlschlange kein Produkt mehr abscheidet. Die wässrige Ammoniaklösung wird dann noch dreimal mit je 100 ml n-Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden getrocknet, anschließend wird im schwachen N_2 -Strom das Pentan über eine Vigreuxkolonne abdestilliert. Zurück bleiben 1.8 g (11 %) rein weiße Kristalle. Alle Arbeiten müssen unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt werden. Die Ausbeuten bei verschiedenen Ansätzen schwanken zwischen 5 und 15 %. Analytische Proben zur Charakterisierung und für PES werden durch präparative Gaschromatographie erhalten. Schmp.: 129 - 131 °C.

IR (KBr) : 3050, 2930, 2850, 1575, 1455, 1330, 1270, 925, 850, 775, 730, 655 cm^{-1} .

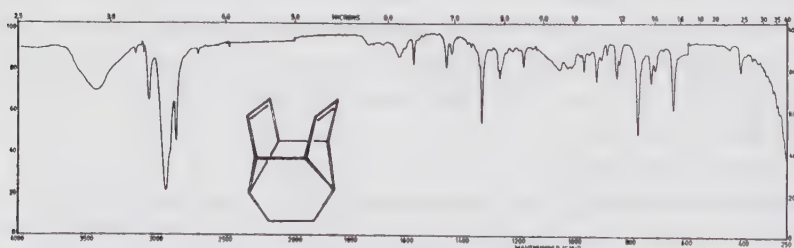


Abb.152 IR - Spektrum von 43 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4) : τ = 3.91 (bs/4H) ω = 3 Hz, 7.53 (m/2H), 7.78 (m/4H), 8.10 (m/4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.83 MHz, CDCl_3) : δ = 141.83 (C-2(3,6,7), 52.61 (C-9(12)), 43.43 (C-1(4,5,8)), 21.65 (C-10(11)) ppm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (158.2) : Ber. C 91.08 H 8.92
Gef. C 91.02 H 8.83

PE : eV = -8.6, -8.7, -9.6 .

UV (CH₃CN) : ϵ_{220} : Endabsorption (900)

1,8,9,10,11,18,19,20-Octachlor-octacyclo -
[16.2.1.1⁸,11.0²,17.0³,6.0⁴,16.0⁵,13.0⁷,12]docosa-9,19-dien-
21,22-dion-bisdimethylketal **246**

Man erhitzt 1.2 g (7.6 mmol) **43** und 4.5 g (17 mmol) **93** 12 h in 50 ml Xylol zum Rückfluß (N₂-Atmosphäre). Nach Einengen der Lösung auf 20 ml versetzt man 20 ml Methanol wobei in der Kälte (-15 °C) nahezu weiße Kristalle ausfallen. Zur weiteren Reinigung wird aus CCl₄ umkristallisiert. Man isoliert 1.5 g (30 %) weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 272 - 273 °C. Die methanolische Mutterlauge des Rohproduktes enthält laut NMR-Spektrum neben nicht verbrauchtem **93** noch ca. 20 % **246** sowie beträchtliche Mengen Polymere.

IR (KBr) : 2980, 2940, 2910 sh, 2840, 1600, 1450, 1440, 1430, 1270, 1260, 1250, 1205 sh, 1185, 1165, 1155, 1145, 1130, 1105, 1090, 1050, 1030, 1015, 990, 975 sh, 930, 910, 885, 850, 830, 795, 775, 755, 660, 600 cm⁻¹.

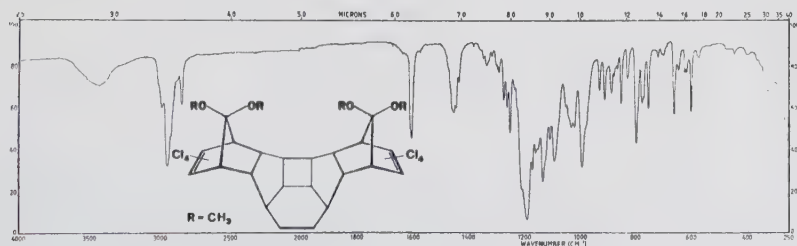


Abb.153 IR - Spektrum von **246** (KBr)

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : τ = 6.37 (s/6H), 6.49 (s/6H), 6.91 (d/2H), 6.97 (dd/2H), 7.19 (m/2H), 7.43 (m/2H), 7.81 (m/2H), 8.40 (m/2H), 8.64 (m/2H).

C ₂₆ H ₂₆ Cl ₈ O ₄ (686.1) : Ber.	C	45.51	H	3.82	Cl	41.34
Gef.	C	45.42	H	3.78	Cl	41.38

UV (CH₃CN) : ϵ_{230} : Endabsorption (500)

Tetracyclo[7.3.0.0^{2,6}.0^{3,12}]dodeca-4,10-dien **247**

Man löst 95 mg (0.6 mmol) **43** in 1 ml C₆D₆, überführt in ein mit N₂ gespültes NMR -Röhrchen und schmilzt dieses zu. Nach 16 stündigem Erwärmen auf 100 °C ist die Reaktion beendet. Nach Filtrieren über eine kleine Säule (SiO₂, n-Pentan) und Sublimieren erhält man 70 mg (74 %) **247** vom Schmelzpunkt 70 - 72 °C

IR (KBr) : 3050, 3020, 2995, 2950, 2900, 2860, 1585, 1450, 1410, 1365, 1290, 790, 680, 625 cm⁻¹.

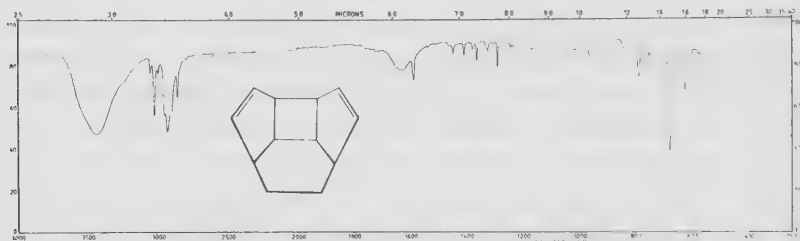


Abb. 154 IR - Spektrum von **247** (KBr)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) : τ = 4.22 (d/2H), 4.46 (d/2H), 6.53 (m/2H), 7.15 (m/4H), 8.26-8.52 (m/2H).

C ₁₂ H ₁₄ (158.2) : Ber.	C	91.08	H	8.92
Gef.	C	91.28	H	8.73

10-Oxa-tetracyclo[6.3.2.0^{2,7}.0^{9,11}]trideca-4,12-dien-3,6-dion **171d**

Zu einer Lösung von 3.24 g (30 mmol) p-Benzochinon in 20 ml CH₂Cl₂ gibt man 1.9 g (20 mmol) Oxepin. Man läßt die Mischung 8 Tage bei Raumtemperatur stehen, entfernt das CH₂Cl₂ im Vakuum und sublimiert das überschüssige Chinon bei 70 °C/20 Torr ab. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Man isoliert 3.3 g (82 %) nahezu farblose Kristalle vom Schmelzpunkt

IR (KBr) : 3040, 2970, 2910, 1665, 1610, 1405, 1375, 1365, 1275, 1245, 1230, 1210, 1155, 1125, 1100, 1050, 1015, 960, 935, 920, 875, 865, 725, 705 cm⁻¹.

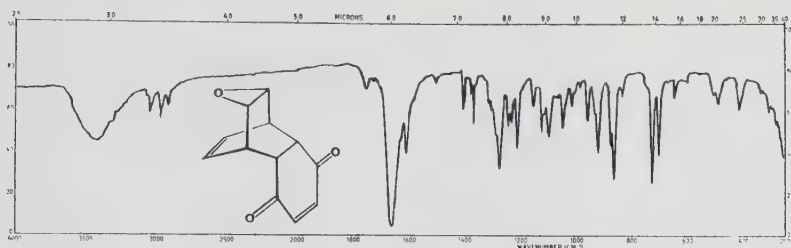


Abb.155 IR - Spektrum von 171d (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) : $\tau = 3.23$ (s/2H) $\omega = 3$ Hz, 4.10 (m/2H),
6.27 (m/2H), 6.55 (m/2H), 6.96 (s/2H) $\omega = 3$ Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (202.2) : Ber. C 71.28 H 4.99
Gef. C 70.80 H 4.63

11-Oxa-hexacyclo[6.5.0.0³,6.0⁴,13.0⁵,9.0¹⁰,12]trideca-3,6-dion 172

Man löst 3 g (14.9 mmol) 171d in 300 ml Essigester/Aceton (9 : 1) und bestrahlt mit einem 150 W Hg-Hochdruckbrenner (Pyrexfilter) unter N_2 -Atmosphäre 12 Stunden. Dabei bildet sich allmählich ein feinkristalliner Niederschlag. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und erhält einen blaßgelben, kristallinen Rückstand, der mit wenig eiskaltem Aceton gewaschen wird. Das so erhaltene, nahezu weiße Produkt, 2.9 g (97 %), zeigt im IR-Spektrum keine Carbonyl-absorption, d.h. es handelt sich um ein Hydrat des gebildeten Photoproduktes. Durch Sublimation bei 160 °C/20 Torr wird das Hydratwasser entfernt.

Schmelzpunkt des Hydrats: 260-265 °C (unter Zersetzung, Braunfärbung)

Schmelzpunkt des Dions : 269-270 °C (unter Braunfärbung)

IR (KBr) des Hydrats : 3360, 3200, 3120 sh, 3030, 2990, 2970, 2930, 2920, 1410, 1350, 1330, 1320, 1315, 1300, 1230, 1160, 1130, 1075, 1050, 960, 935, 915 sh, 910, 890, 885, 840, 835, 615 cm^{-1} .

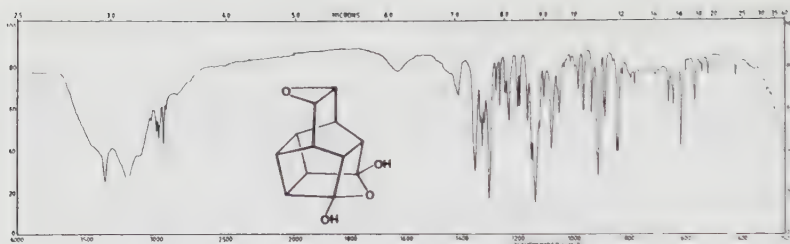


Abb. 156 IR - Spektrum von 260 (KBr)

IR (KBr) des Dions : 3020, 2990, 2910, 1750, 1730, 1710, 1235, 1105, 1045, 1035, 965, 915, 835, 600, 535, 470 cm^{-1} .

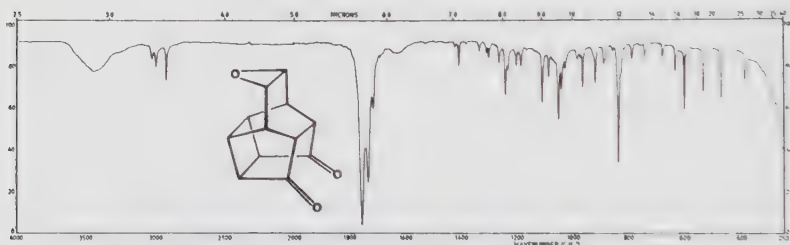


Abb. 157 IR - Spektrum von 172d (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$) (Hydrat) : $\tau = 3.40$ (s/2H) $\omega = 3$ Hz, 6.80 (m/2H), 7.40-7.70 (m/6H), 7.77 (m/2H).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) : $\tau = 6.43$ (m/2H), 6.74 (m/2H), 7.10 (m/2H), 7.31-7.39 (m/4H).

Analyse des Hydrates :

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (220.2) : Ber.	C	65.45	H	5.49
Gef.	C	65.15	H	5.53

Analyse des Dions :

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (202.2) : Ber.	C	71.28	H	4.99
Gef.	C	71.07	H	4.87

Pentacyclo[7.4.0.0^{2,4}.0^{5,13}.0^{6,10}]tridec-7-en 262 und
Hexacyclo[8.4.0.0^{2,4}.0^{5,14}.0^{6,11}.0^{7,9}]tetradecan 263

Zu 316 mg (2 mmol) 43 in 50 ml abs. Ether wird, unter Zusatz von 100 mg CuBr, die aus 1.7 g (8 mmol) N-Nitrosotosylamid erzeugte Diazomethanmenge bei 0 °C unter Rühren zugetropft. Eine GC-Analyse ergibt ein Produktverhältnis von Mono - : Bisaddukt (3 : 2). Nach Abfiltrieren von CuBr und Abdestillieren des Lösungsmittels wird durch Chromatographieren an einer kleinen Kieselgelsäule von Kupferspuren befreit. Proben für PES und CH-Analyse werden durch präparative Gaschromatographie (SE 30, 10 %, 3 m, 100 °C, He) in kristalliner Form erhalten.

Pentacyclo[7.4.0.0^{2,4}.0^{5,13}.0^{6,10}]tridec-7-en 262

Ausbeute nach präparativer GC : 145 mg (42 %). Schmp.: 63 - 64 °C.

IR (KBr) : 3050, 3000, 2920, 2850, 1330, 1320, 1270, 1080, 1025, 855, 780, 750 cm⁻¹.

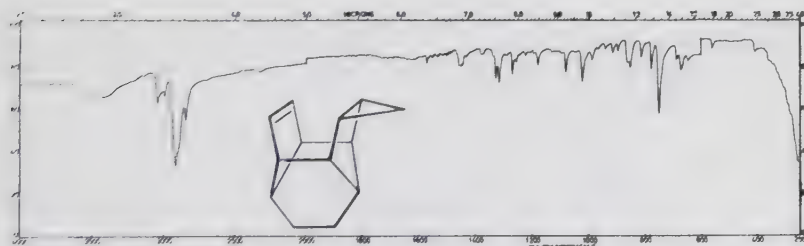


Abb.158 IR - Spektrum von 262 (KBr)

¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃) : τ = 3.78 (pst/2H), 7.65 (d/1H), 8.02 (m/1H), 8.15 (dd/2H), 8.35 (m/4H), 8.62 (m/1H), 9.06 (m/3H), 9.51 (td/1H).

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : τ = 3.75 (m/2H), 7.65 (d/2H) J=8 Hz, 8.00 (m/1H), 8.15 (dd/2H) J=8 Hz J'=3 Hz, 8.25-8.42 (m/4H), 8.60 (m/1H), 9.03 (dd/2H) J_{cis}=7.5 Hz, J_{trans}=3.5 Hz, 9.08 (td/1H) J_{gem}=5.5 Hz J_{trans}=3.5 Hz, 9.51 (td/1H) J_{cis}=7.5 Hz J_{gem}=5.5 Hz.

C₁₃H₁₆ (172.3) : Ber. C 90.64 H 9.36
Gef. C 90.43 H 9.36

PE : eV = -8.6, -9.4, -9.6 .

Hexacyclo[8.4.0.0^{2,4}.0^{5,14}.0^{6,11}.0^{7,9}]tetradecan 263

Ausbeute nach präparativer GC : 105 mg (28 %).

Schmelzpunkt : 52 - 53 °C.

IR (KBr) : 3055, 3000, 2960, 2910, 2850, 1455, 1315, 1265, 1180, 1120, 1100, 1025, 1000, 945, 840, 795 cm⁻¹.

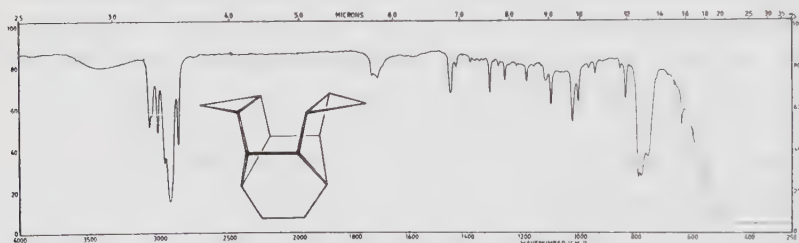


Abb.159 IR - Spektrum von 263 (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄) : τ = 8.08 (m/4H), 8.47 (m/4H), 8.63 (dd/4H) J = 7.5 Hz, 8.87 (m/2H), 9.18 (td/2H), 9.60 (td/2H).

C ₁₄ H ₁₈ (186.3) : Ber.	C 90.26	H 9.74
Gef.	C 89.73	H 10.01

PE : eV = -9.2 .

Tetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodec-2-en 264 und
Tetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodecan 265

474 mg (3 mmol) 43, 980 mg (5 mmol) Azodikarbonsäure-dikaliumsalz und 600 mg (10 mmol) Essigsäure werden in 50 ml abs. THF suspendiert und solange gerührt (ca. 2 Tage), bis die gelbe Farbe der Azoverbindung verschwunden ist, und ein rein weißer Niederschlag von Kaliumacetat entstanden ist. Verdünnen mit 100 ml Wasser, Extrahieren mit 3 x 75 ml n-Pentan, Trocknen und Abdestillieren der Lösungsmittel ergibt 470 mg Rohprodukt. NMR- und GC-Analyse zeigen, daß es sich nahezu um ein 1 : 1 -Gemisch von halbhydriertem

und totalhydriertem 265 handelt. Nach präparativer Gaschromatographie (SE 30, 10 %, 3 m, 90 °C, He) erhält man 150 mg 264 (1. Fraktion) in kristalliner Form, sowie 135 mg 265 (2. Fraktion) ebenfalls in kristalliner Form.

Tetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodec-2-en 264

Ausbeute nach präp. GC : 150 mg (31 %). Schmp.: 133 - 134 °C .

IR (KBr) : 3040, 2910, 2840, 1580, 1455, 1440, 1335, 1290, 1260, 980, 765, 740, 670 cm⁻¹.

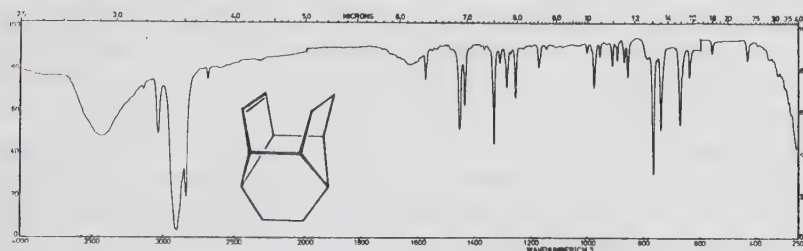


Abb.160 IR - Spektrum von 264 (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄) : τ = 3.87 (m/2H), 7.70 (d/2H) J=9 Hz, 7.97 (d/2H) J=9 Hz, 8.13-8.40 (m/5H), 8.40-8.63 (m/5H).

C ₁₂ H ₁₆ (160.3) : Ber.	C	89.93	H	10.07
Gef.	C	89.81	H	10.12

Tetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodecan 265

Ausbeute nach präp. GC : 135 mg (28 %).

Schmp.: 123 - 124 °C Lit. 125 - 126 °C (183).

IR (KBr) : Nur im Gebiet der CH-Valenzschwingung starke Absorption. 2980 sh, 2960 sh, 2910, 2870 sh, 2840, 1485, 1450 cm⁻¹.

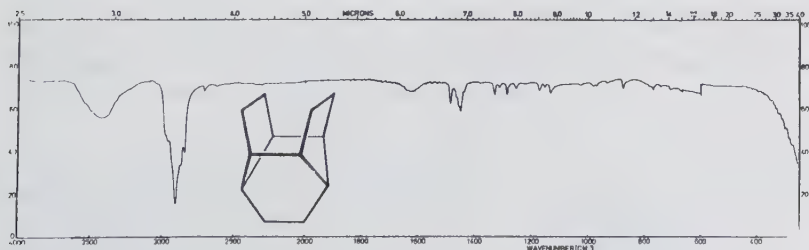


Abb.161 IR - Spektrum von 265 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : $\tau = 7.95\text{--}8.01$ (m/4H), $8.26\text{--}8.33$ (m/8H),
 $8.68\text{--}8.74$ (m/4H), 8.90 (m/2H) .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (162.3) : Ber. C 88.82 H 11.18
 Gef. C 88.73 H 11.25

Hexacyclo[6.4.0.0²,7.0³,6.0⁴,12.0⁵,9]dodecan **273**

80 mg (0.5 mmol) **43** werden in 1 ml d_6 -Aceton gelöst und in ein mit N_2 gespültes 5 mm-NMR-Röhrchen gefüllt. Über die Lösung leitet man nochmals N_2 , verschließt dann mit einer NMR-Kappe und bestrahlt mit dem pyrex-gefilterten Licht eines 450 W Hg-Hochdruckbrenners. Dabei wird das Röhrchen in einem Abstand von ca. 3 mm vom Kühlmantel des Brenners justiert und 9 Std. bestrahlt. Nach dieser Zeit beträgt der Umsatz ca. 50 %. Zwecks besserer Lichtzuführung wird vor der weiteren Bestrahlung von entstandenen Polymeren in ein anderes, ebenfalls N_2 -gespültes Röhrchen abfiltriert. Nach weiteren 12 h sind im NMR-Spektrum die Olefinsignale des Diens verschwunden. Das Produkt wird durch präparative Gaschromatographie isoliert (SE 30, 10 %, 3 m, 90 °C, He). Ausbeute nach GC-Trennung : 45 mg (56 %). Schmp.: 178 °C .

IR (KBr) : 2960, 2930, 2895, 2885, 2860, 1462, 1442, 1325, 1275,
 1261, 1258, 1245, 1235, 1175, 918, 905, 845, 805, 775,
 740 cm^{-1} .

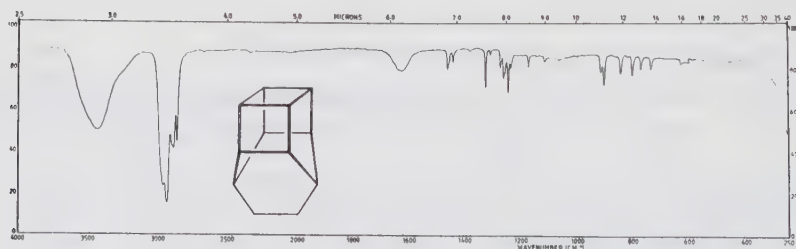


Abb.162 IR - Spektrum von **273** (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4) : $\tau = 6.95$ (m/4H), 7.25 (m/4H), 8.33 (m/6H).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) : $\tau = 6.90$ (m/4H), 7.21 (m/4H), 8.28 (m/2H),
 8.32 (m/4H) .

$^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3) : $\delta = 43.77$ (C-2(3,6,7)), $J(\text{CH}) = 149.8$ Hz,

43.13 (C-1(4,5,8)), J(CH) = 140.9 Hz, 37.62 (C-9(12)),
J(CH) = 131.7 Hz, 17.31 (C-10(11)), J(CH) = 128 $\pm$ 1 Hz .

In präparativer Hinsicht besser geeignet ist die Xanthon sensibilisierte Bestrahlung in Benzol:

300 mg **43** und 30 mg Xanthon werden in 20 ml abs. Benzol gelöst und mit N₂ gespült, in ein ebenfalls N₂ gespültes, verschließbares Quarz-Reagenzglas überführt und anschließend belichtet. 18 stündiges Bestrahlen mit einem 450 W Hg-Hochdruckbrenner (Pyrex-Filter) wie oben beschrieben liefert nach Abtrennen von Xanthon durch Chromatographie (SiO₂/n-Pentan) und anschließender Sublimation (120 °C, 760 Torr) 220 mg (73 %) Photoprodukt.

Photolyse von Pentacyclo[7.4.0.0^{4,13}.0^{5,10}.0^{6,8}]tridec-2-en **262**

860 mg (5 mmol) Homodien **262**, verunreinigt durch geringe Mengen Bishomodien, werden in 300 ml UV-Acetonitril ca. 70 h bei -30 °C bis zum vollständigen Umsatz (GC- und NMR-Kontrolle) mit einem 150 W Hg-Hochdruckbrenner (Quarzfilter) bestrahlt. Die Photolyse - lösung wird zur Aufarbeitung mit 500 ml Wasser versetzt (Polymer - flockung) und 3 x mit je 200 ml n-Pentan extrahiert. Nach Waschen der Pentanextrakte mit Wasser und Trocknen mit MgSO₄, wird das Lösungsmittel über eine Vigreuxkolonne abdestilliert. Der ölige Rückstand (750 mg) wird zur Entfernung von Polymeren über eine kurze Kieselgelsäule mit n-Pentan filtriert. Man erhält 580 mg eines farblosen öligen Produktgemisches, welches durch präparative Gaschromatographie (SE 30, 10 %, 3 m, 95 °C, He) getrennt wird. Man isoliert ca. 1 - 2 % eines nicht identifizierten Kohlenwasserstoffes, ca. 3 % nicht umgesetztes Homodien **262**, ca. 65 % Photohydrierungsprodukt **283** und ca. 20 % photostabiles Bishomodien **263**. Ein Photocyclisierungsprodukt ist nicht gefunden worden. Eine Wiederholung der Photolyse mit einer anderen Lösungsmittelqualität ergibt ein zur 1. Photolyse identisches Ergebnis.

Pentacyclo[7.4.0.0^{2,4}.0^{5,13}.0^{6,10}]tridecan **283**

Ausbeute bezogen auf eingesetztes Homodien **262** nach GC: 350 mg (45 %).
Schmp.: 37 - 39 °C .

IR (KBr) : 3030, 3020, 3000, 2910, 2850, 1460, 1440, 1320, 1260, 1215, 1205, 1170, 1145, 1090, 1015, 990, 945, 865, 850 cm^{-1} .

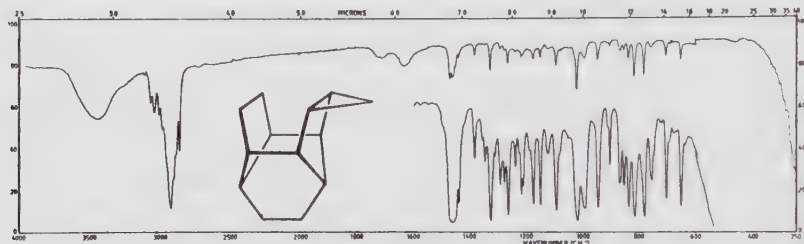


Abb.163 IR - Spektrum von 283 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : τ = 7.91-7.97 (m/2H), 8.03-8.09 (m/2H), 8.13 (dd/2H) J =8.5 Hz J' =3 Hz, 8.40 (m/4H), 8.63-8.68 (m/2H), 8.70 (dd/2H) J_{cis} =7.5 Hz J_{tr} =3 Hz, 8.78 (m/1H), 9.03 (m/1H), 9.23 (td/1H) J_{gem} =5.5 Hz J_{tr} =3 Hz, 9.66 (td/1H) J_{gem} =5.5 Hz J_{cis} =7.5 Hz .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ (174.3) : Ber.	C	89.58	H	10.42
Gef.	C	89.74	H	10.16

Tetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodec-6-en-2-on 224 und
13-Oxa-hexacyclo[6.4.1.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{6,10}.0^{9,12}]tridecan-8-ol 286

30 g (0.160 mol) Dion 172c werden in 500 ml Eisessig gelöst und zusammen mit 75 g Zn-Pulver 24 h bei 50 - 60 °C gerührt. Anschließend destilliert man unter vermindertem Druck bei ca 40 - 50 °C Badtemperatur den Eisessig über eine Vigreuxkolonne weitgehend ab (ca. 400 ml), wobei sich allmählich Zinkacetat abscheidet. Man verdünnt mit 500 ml H_2O , extrahiert 4 x mit je 200 ml CH_2Cl_2 und wäscht anschließend die organische Phase mit 10 %iger KOH-Lösung, bis die wässrige Phase schwach alkalisch bleibt. Nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man nach säulenchromatographischer Abtrennung ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) des in wechselnden Anteilen auftretenden Hemiketals 286 (R_F 0.1), 17 g (61 %) eines schwach rosa gefärbten, wachsartigen Produktes (R_F 0.5). Eine analytische Probe gewinnt man durch PSC ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$: CCl_4 (1 : 1) und anschließende Kristallisation aus n-Pentan. Schmp.: 184 °C .

Tetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodec-6-en-2-on 224

Schmp.: 184 °C .

IR (KBr) : 3055, 2970 sh, 2930, 2860, 1735, 1415, 1342, 1335, 1270, 1260, 1140, 1115, 1090, 888, 855, 790, 770, 750, 682, 570, 540 cm⁻¹.

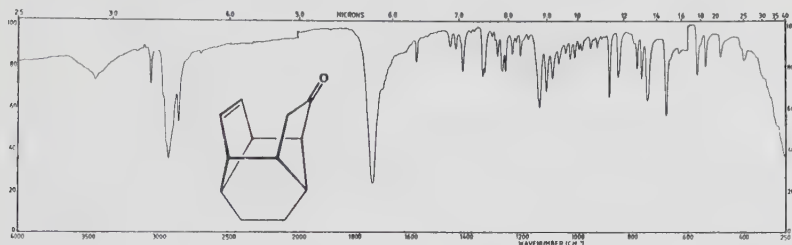


Abb.164 IR - Spektrum von 224 (KBr)

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : τ = 3.77 (dd/1H) J=5.5 Hz J'=3 Hz, 3.83 (dd/1H) J=5.5 Hz J'=3 Hz, 7.42 (m/1H), 7.57 (m/1H), 7.66 (m/1H), 7.73 (m/1H), 7.81 (m/1H), 7.88 (d/1H) J_{gem.}=17.5 Hz, 7.96 (m/1H), 8.04 (dd/1H) J_{gem.}=17.5 Hz J'=5.5 Hz, 8.15 (m/4H).

C₁₂H₁₄O (174.2) : Ber. C 82.72 H 8.10
Gef. C 82.41 H 8.29

UV (CH₃CN) : λ_{max.} (ε) : 315 (20), 304 (25), 294 (25).

13-Oxa-hexacyclo[6.4.1.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{6,10}.0^{9,12}]tridecan-8-ol 286

Schmp.: 191 - 193 °C Lit. 193 - 195 °C (195).

IR (KBr) : 3240, 3010, 2990, 2970, 2960, 2940, 2920, 2890, 2870, 1350, 1340, 1315, 1300, 1295, 1145, 1110, 1050, 1025, 1005, 1000, 935, 925, 910, 900, 860, 750, 670, 620, 525 cm⁻¹. Abb. siehe nächste Seite.

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) : τ = 5.20 (br.s/1H), 5.43 (t/1H), 7.00-7.30 (m/1H), 7.43-7.77 (m/4H), 7.87-8.10 (m/2H), 8.27 (m/1H), 8.36-8.67 (m/4H).

Abb. siehe nächste Seite.

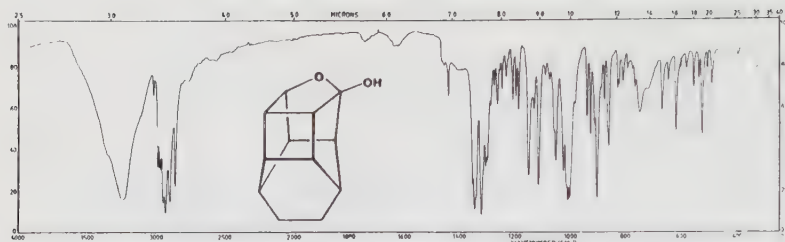


Abb.165 IR - Spektrum von 286 (KBr)

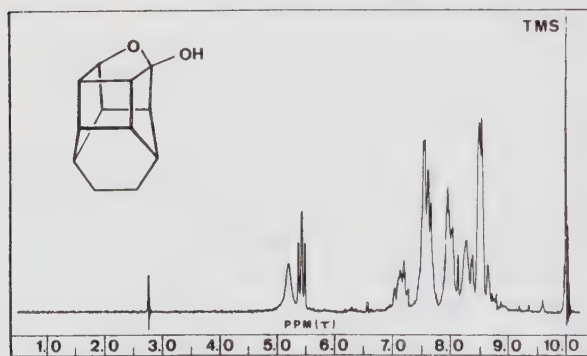


Abb.166 90 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 286 in CDCl₃

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : τ = 5.28 (br.s/1H) = 4 Hz, 5.37 (t/1H),
 7.07-7.15 (m/1H), 7.43-7.51 (m/1H), 7.52-7.65 (m/3H),
 7.94-8.00 (m/2H), 8.21-8.26 (m/1H), 8.35-8.64 (m/4H).

C₁₂H₁₄O (190.2) : Ber. C 75.76 H 7.42
 Gef. C 75.49 H 7.38

Tosylhydrazon von 224 :

Man löst 688 mg (4 mmol) Enon 224 und 742 mg (4 mmol) Tosylhydrazid in 20 ml abs. Ethanol und erhitzt 5 Std. am Rückfluß. Anschließend engt man auf 10 ml im Vakuum ein und überläßt die konzentrierte Lösung bei 0 °C der Kristallisation. Der sich bildende Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig kaltem Ethanol gewaschen. Man erhält 1.15 g (84 %) eines weißen, feinkristallinen Produkts vom Schmelzpunkt 168 °C (unter Zersetzung).

IR (KBr) : 3220, 3050, 2920, 2900 sh, 2850, 1590, 1400, 1335,
1175, 1165, 1085, 1025, 1005, 915, 805, 770, 705, 695,
680, 660, 590, 550 cm^{-1} .

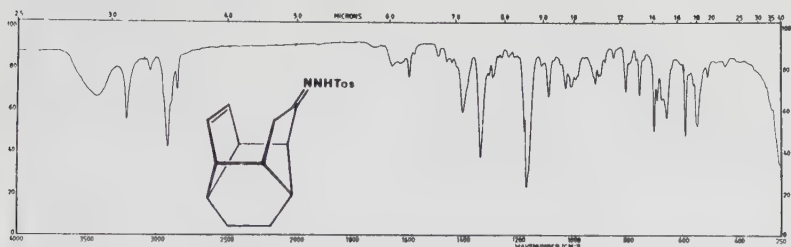


Abb.167 IR - Spektrum von 295 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) : τ = 2.22 (d/2H) J =8 Hz, 2.77 (d/2H) J =8 Hz, 4.16 (dd/1H) J =6 Hz J' =3 Hz, 4.43 (dd/1H) J =6 Hz J' =3 Hz, 7.30-7.93 (mc/7H), 7.97-8.10 (m/3H), 8.30 (br.s/6H) ω =4 Hz.

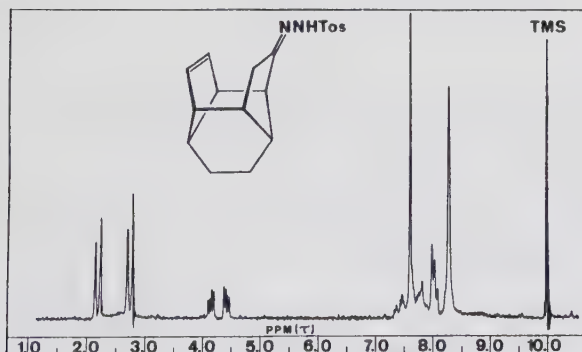


Abb.168 90 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 295 in CDCl_3

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SO}_2$ (342.4) : Ber. C 66.64 H 6.48 N 8.18 S 9.35
Gef. C 66.16 H 6.26 N 8.07 S 9.14

43 aus Tosylhydrazon 295

Zur Lösung von 450 mg (1.3 mmol) Tosylhydrazon 295 in 10 ml über LAH frisch destilliertem Ether gibt man bei 0 °C 10 ml einer ca. 1-molaren CH_3Li -Lösung, wobei sofort eine Gelbfärbung der ur-

sprönglich farblosen Lösung eintritt. Gleichzeitig beobachtet man an einem Blasenähler starke Gasentwicklung (N_2 , CH_4). Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur und erhitzt anschließend nochmals 2 Std. zum Rückfluß, zersetzt dann überschüssiges CH_3Li vorsichtig mit H_2O , verdünnt weiter mit 50 ml Wasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert noch zweimal mit je 30 ml n-Pentan. Der nach Abdestillieren der Lösungsmittel erhaltene ölige Rückstand wird mit n-Pentan an SiO_2 chromatographiert. Man erhält 110 mg (54 %) nahezu sauberes 43.

Tetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodec-6-en-2-ol 293

Zu 500 mg $LiAlH_4$ in 50 ml abs. Ether tropft man innerhalb 30 min. unter Rühren die Lösung von 1.4 g (8 mmol) En-on 224 in 100 ml abs. Ether. Nach weiteren 3 h Rühren unter Rückfluß wird das überschüssige $LiAlH_4$ mit 20 %iger NaOH-Lösung aufgearbeitet. Der ausgefallene Al_2O_3 -Niederschlag wird abfiltriert und mehrfach mit Ether ausgekocht. Nach Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bleiben 1.3 g (93 %) eines feinkristallinen, weißen Produkts. Eine analysenreine Probe erhält man durch Kristallisation aus n-Pentan bei $-20^\circ C$. Schmp.: $147 - 148^\circ C$.

IR (KBr) : 3260, 3090, 3070, 3040, 2970, 2920, 2850, 1440, 1355, 1330, 1290, 1165, 1120, 1095, 1085, 1060, 1010, 1000, 990, 765, 675 cm^{-1} .

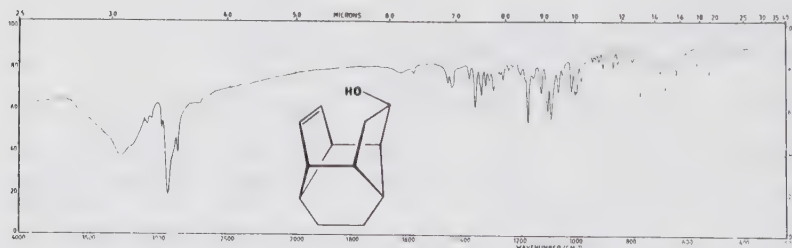


Abb.169 IR - Spektrum von 293 (KBr)

^1H -NMR (90 MHz, CCl_4) : $\tau = 3.40$ (dd/1H) $J=6$ Hz $J'=3$ Hz, 3.93 (dd/1H) $J=6$ Hz $J'=3$ Hz, 5.83 (m/1H), 7.43-7.80 (m/2H), 7.83-8.20 (mc/5H), 8.30 (br.s/4H) $\omega = 5$ Hz, 8.40-8.56 (mc/2H).

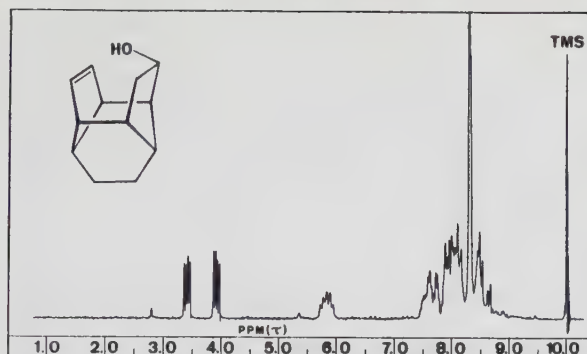


Abb.170 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 293 in CCl_4

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (176.3) : Ber.	C	81.75	H	9.15
Gef.	C	81.63	H	9.21

2-Cl-Tetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodec-6-en 294

Man löst 880 mg (5 mmol) 293 in 50 ml abs. Pyridin und gibt zu dieser Lösung bei 0 °C langsam 1.5 g (10 mmol) POCl_3 . Anschließend rührt man noch 12 h bei Raumtemperatur und versetzt dann mit Eiswasser. Man extrahiert mit n-Pentan, trocknet und destilliert das Lösungsmittel ab. Das zurückbleibende braune Öl (900 mg) wird ohne weitere Reinigung zur Dehydrohalogenierung mit K-tert.-Butanolat in DMSO eingesetzt.

3-Oxa-pentacyclo[7.4.0.0^{2,4}.0^{5,13}.0^{6,10}]tridec-7-on 297

Zu 348 mg (2 mmol) En-on 224 in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man bei 0 °C 400 mg ca. 85 %ige m-Cl-Perbenzoesäure, ebenfalls in CH_2Cl_2 . Man läßt die Mischung 2 Tage bei Raumtemperatur stehen und arbeitet dann konventionell mit 10 %iger Na_2CO_3 - und 10 %iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung auf, trocknet und zieht das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Trockne ab. Es verbleibt ein kristalliner Rückstand (320 mg), der bei 0 °C aus wenig Ethanol umkristallisiert wird. Man erhält 270 mg (72 %) weiße Kristalle vom Schmp.: 212 °C.

IR (KBr) : 3020, 2950 sh, 2920, 2910, 2890, 2850, 1730, 1625, 1150, 840 cm^{-1} .

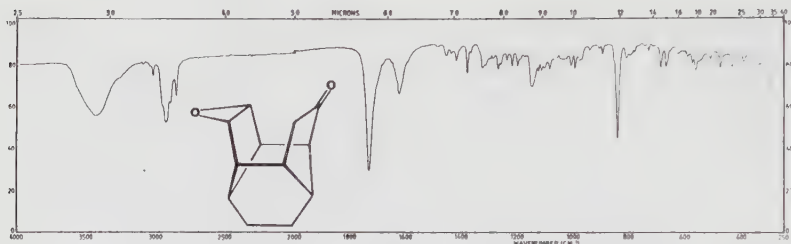


Abb. 171 IR - Spektrum von 297 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4) : $\tau = 6.75$ (d/1H) $J=3$ Hz, 6.90 (d/1H) $J=3$ Hz, $7.47-7.90$ (mc/5H), $8.00-8.45$ (mc/7H).

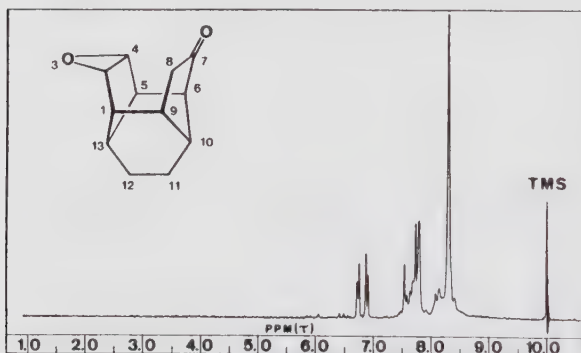


Abb. 172 90 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 297 in CCl_4

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (188.2) : Ber. C 76.58 H 7.50
Gef. C 76.21 H 7.59

3,8-Dioxa-hexacyclo[8.4.0.0^{2,4}.0^{5,14}.0^{6,11}.0^{7,9}]tetradecan 299

Man unterschichtet 316 mg (2 mmol) 43 in 10 ml CH_2Cl_2 mit 20 ml einer 20 %igen Na_2CO_3 -Lösung, kühlt auf ca. 0 °C und gibt bei dieser Temperatur 800 mg (4 mmol) 85 %ige m-Cl-Perbenzoesäure in 20 ml CH_2Cl_2 hinzu. Nach 12 h intensiven Rührens wird der Ansatz mit 50 ml 10 %iger Na_2SO_3 -Lösung versetzt und 3 x mit je 50 ml Methy-

lenchlorid extrahiert. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels erhält man 350 mg eines wachsartigen Feststoffes, der laut NMR-Spektrum kein Monoepoxid enthält. Chromatographie an Kieselgel mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (1 : 1) liefert 310 mg (82 %) Diepoxid 299. Man kristallisiert aus Ethanol in der Kälte. Schmp.: 247 - 248 °C.

IR (KBr) : 3025, 2950 sh, 2920, 2850, 1375, 1025, 935, 815, 560, 445 cm^{-1} .

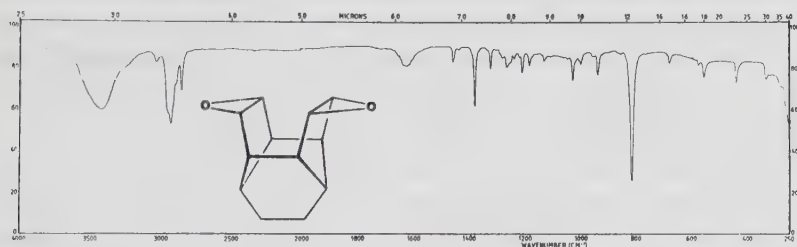


Abb.173 IR - Spektrum von 299 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) : $\tau = 6.53$ (s/4H) $\omega = 3$ Hz, 7.73 (m/4H), 8.23 (m/2H), 8.43 (m/4H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190.2) : Ber.	C	75.76	H	7.42
Gef.	C	75.59	H	7.39

Photolyse von Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]dec-8-en 314

Belichtet man 10^{-3} molare Lösungen (Ether, CH_3CN) mit einem Hg-Hochdruckbrenner Q 81 (70 Watt), (kein Filter), so findet man nach quantitativem Umsatz von 314 kein Bishomocuban 316. Neben viel Polymeren und Lösungsmitteladdukten im Fall von Ether konnte nur Photohydrierungsprodukt 317 isoliert werden. In CH_3CN tritt neben Polymerisation nur Photohydrierung auf.

(1 α ,2 α ,5 α ,6 α ,7 β ,9 β)-3,4-Diphenyl-tetracyclo[4.3.1.0²,5.0⁷,9] -
dec-3-en **318**

Zu 1.35 g (5 mmol) **313** gelöst in 50 ml CH₂Cl₂, wird unter Zusatz von 100 mg CuBr die aus 30 mmol N-Nitrosotosylamid erzeugte Diazomethanmenge in ca. 50 ml Ether unter starkem Rühren innerhalb von 15 min. bei Raumtemperatur zugetropft. Nach Abfiltrieren des CuBr und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der dunkelgelbe, ölige Rückstand, der laut NMR-Analyse kein Ausgangsprodukt mehr enthält, an SiO₂ mit CCl₄ chromatographiert. Das erhaltene, nahezu farblose Öl, 1.20 g (85 %), kristallisiert nach einigen Stunden durch. Es wird aus Ethanol umkristallisiert. Schmp.: 92 - 93 °C.

IR (KBr) : 3060, 3020, 3010, 2940, 2920, 2890, 1595, 1495, 1325, 1250, 1195, 1075, 1025, 950, 810, 775, 760, 735, 685 cm⁻¹.

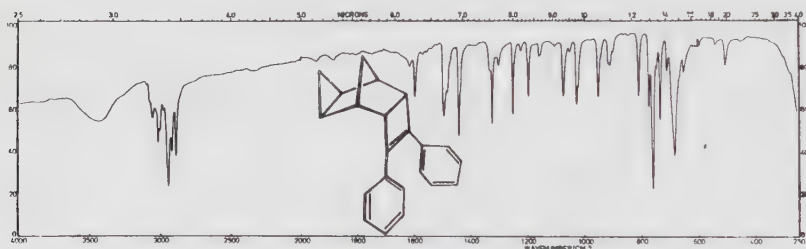


Abb.174 IR - Spektrum von **318** (KBr)

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄) : τ = 2.33-2.83 (m/10 H), 6.87 (d/2H), 7.52 (m/2H), 8.58 (d/1H) J=11 Hz, 8.94 (d/1H) J=11 Hz, 9.23 (dd/2H), 9.63 (td/1H), 10.10 (dt/1H).

C₂₂H₂₀ (284.4) : Ber. C 92.91 H 7.09
Gef. C 92.54 H 6.76

UV (CH₃CN) : $\lambda_{\max}$. (E) : 230 (23200), 240 (12900), 303 (15900)
314 (15850), 332 (8300).

(1 α ,2 α ,5 α ,6 α ,7 β ,9 β)-3,4- m -Phenanthreno-teracyclo -
[4.3.1.0²,5.0⁷,9]dec-3-en **324**

284 mg (1 mmol) **318** in 800 ml UV-CH₃CN werden mit einem 150 W Hg-Hochdruckbrenner (Pyrex-Filter) bestrahlt. Durch die Lösung wird

kein Stickstoff geleitet, sondern mit einem Magnetrührer von außen gerührt. Das Bestrahlungsgefäß bleibt offen, so daß durch die Rührbewegung ständig für eine gewisse O_2 -Konzentration in der Lösung gesorgt ist. Nach ca. 4 Stunden wird die Photoreaktion abgebrochen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, das NMR-Spektrum des öligen Rückstandes, sowie qualitative DC zeigen, daß es sich nahezu um ein 1 : 1 -Gemisch von Ausgangsprodukt und Phenanthren handelt. Durch dreimalige, sehr verlustreiche präparative Dünnschichtchromatographie mit SiO_2/CCl_4 : Cyclohexan (1 : 1) werden 45 mg (16 %) des Phenanthrens erhalten. Schmp.: 152 - 153 °C.

IR (KBr) : 3060, 3020, 3010, 2960, 2940, 2890, 1625, 1610, 1595, 1325, 1295, 1255, 1230, 1185, 1025, 750, 720 cm^{-1} .

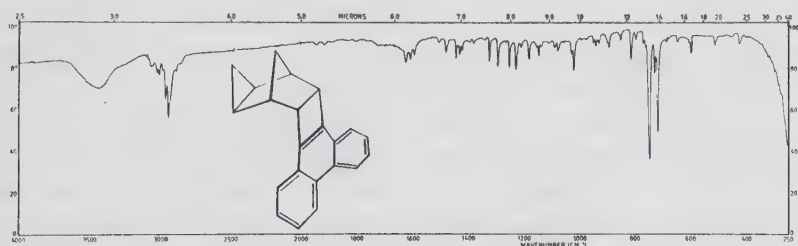


Abb.175 IR - Spektrum von 324 (KBr)

^1H -NMR (60 MHz, CCl_4) : τ = 1.35 (m/2H), 2.10-2.60 (m/6H), 6.13 (d/2H), 7.33 (m/2H), 8.45 (d/1H) $J=11$ Hz, 8.75 (d/1H) $J=11$ Hz, 9.33 (m/3H), 10.05-10.40 (mc/1H).

$C_{22}H_{18}$ (282.4) : Ber. C 93.57 H 6.43
Gef. C 93.11 H 6.69

UV (CH_3CN) : λ_{max} . (ϵ) : 306 (10000), 294 (8400), 282 (800), 272 (14400), 248 (26000).

(1 α ,2 α ,5 α ,6 α ,9 β ,10 β ,11 β)-3,4-Bis-trimethylsiloxy-pentacyclo -
[5.4.0.0^{2,5}.0^{6,10}.0^{9,11}]undec-3-en 327

Zu 5 g einer Na-Suspension in 100 ml Toluol tropft man bei 80 °C innerhalb einer Stunde die Mischung aus 40 ml Trimethylchlorsilan und 9.44 g (40 mmol) Diester 326 in 100 ml abs. Toluol, wobei die

Temperatur der sich allmählich blauviolett färbenden Reaktionsmischung bis zum Rückfluß ansteigt. Man erhitzt noch weitere 6 h am Rückfluß, kühlt ab, filtriert ausgeschiedenes NaCl und überschüssiges Na über eine Fritte, wäscht mehrfach mit abs. Ether nach und destilliert das Gemisch über eine 20 cm Vigreux-Kolonne; zunächst bei Normaldruck, dann bei ca. 20 Torr und schließlich das Produkt bei 0.02 Torr/91-92 °C. Ausbeute 9.4 g (76 %).

IR (Film) : 3070, 3055, 2950, 2930, 2900, 2860, 1785, 1710, 1450, 1410, 1340, 1320, 1300, 1290, 1255, 1235, 1200, 1190, 1180, 1150, 1100, 1075, 1055, 1025, 985, 970, 955, 950, 915, 905, 890, 860, 840, 795, 785, 755, 685, 660, 625 cm^{-1} .

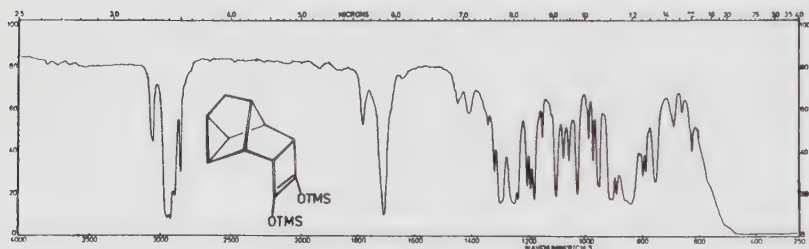


Abb.176 IR - Spektrum von 327 (Film)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4) : τ = 7.26 (m/2H), 7.86 (m/1H), 8.17 (m/2H), 8.53 (m/2H), 8.73-9.20 (mc/3H), 9.80 (br.s/18 H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Si}_2\text{O}_2$ (320.6) : Ber C 63.68 H 8.80
Gef. C 63.29 H 8.61

UV (C_6H_{12}) : Endabsorption ϵ_{254} (3100)

Photolyse von 327 :

500 mg (1.55 mmol) 327 werden in 100 ml trockenem, benzolfreiem Cyclohexan unter N_2 in einem Quarzrohr mit einem Hg-Niederdruckbrenner (Rayonnet-Reaktor, $\lambda = 254 \text{ nm}$) 24 Stunden belichtet, wonach NMR-spektroskopisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar war. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde versucht, den öligen Rückstand in einer Sublime zu destillieren (0.02 mm, Bad 150 °C), was nicht gelang. Auch Versuche, das möglicherweise gebildete Photo-

produkt 329 durch Umsetzung des Rohprodukts mit Acetylchlorid als Diacetat zu isolieren, scheiterten.

11-Methylen-2',2'-dichlor-pentacyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}] -
undecan-8-spiro-1'-cyclopropan 335 und
2,2,2'',2''-Tetrachlor-cyclopropan-1-spiro-8'-pentacyclo -
[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecan-11'-spiro-1''-cyclopropan 336

5.1 g (30 mmol) 45, 500 mg TEBA, sowie 29 mmol CHCl_3 , werden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst. Eine 50 %ige KOH-Lösung (25 g KOH + 25 g H_2O) wird bei Raumtemperatur zugegeben und bei dieser Temperatur 3 Tage intensiv mit einem Magnetührer gerührt. Zur Aufarbeitung verdünnt man mit 250 ml Wasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert noch dreimal mit je 75 ml CH_2Cl_2 . Nach Trocknen und Abddestillieren des Lösungsmittels isoliert man ein dunkelgelbes Öl, 6.4 g (81 %), welches an einer kurzen Kieselgelsäule (CCl_4) gereinigt wird. Nach NMR-Analyse handelt es sich um ein 3 : 1 -Gemisch des Mono- und Bisadduktes. Nach einigen Tagen kristallisiert das Öl partiell. Das kristalline Produkt ist das Bis-dichlorcarbenaddukt, 1.8 g (18 %). Das restliche Öl, 4.6 g (63 %), ist fast sauberes Mono-dichlorcarbenaddukt. Weitere Reinigung der Produkte erfolgt durch Kristallisation aus Methanol bzw. Chromatographie mit $\text{SiO}_2/\text{n-Pentan}$ im Falle des Mono-dichlorcarbenadduktes und anschließende Destillation in einer Sublime ($100^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr).

Mono-dichlorcarbenaddukt : Schmp.: Öl

IR (Film) : 3060, 2960, 2860, 1665, 1285, 1035, 875, 780, 775,
750 cm^{-1} .

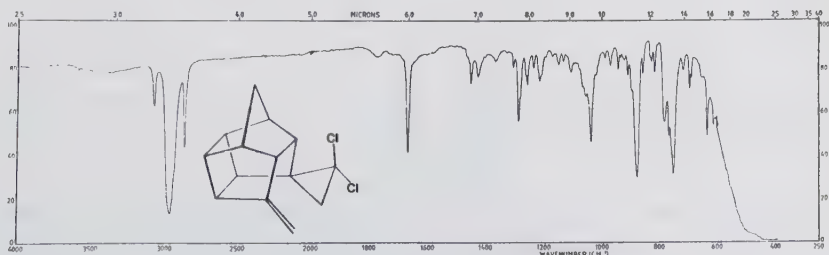


Abb.177

IR - Spektrum von 335

(Film)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4) : $\tau = 5.47$ (m/2H), 7.00-7.50 (m/4H), 7.62 (m/2H), AB-Sp.: A-Teil 8.22 (1H) $J_{AB} = 11$ Hz
 B-Teil 8.62 (1H)
 AB-Sp.: A-Teil 8.48 (1H) $J_{AB} = 6$ Hz
 B-Teil 8.65 (1H)

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ (253.2) : Ber. C 66.42 H 5.57
 Gef. C 66.03 H 5.68

2,2,2'',2''-Tetrachlor-cyclopropan-1-spiro-8'-pentacyclo -
 [5.4.0.0.2,6.0^{3,10}.0^{5,9}]undecan-11'-spiro-1''-cyclopropan 336
 Schmp.: 128 - 129 °C

IR (KBr) : 3000, 2970, 2960, 2940, 2925, 2855, 1420, 1280, 1260,
 1255, 1060, 1040, 1025, 890, 770, 760, 745, 690,
 460 cm^{-1} .

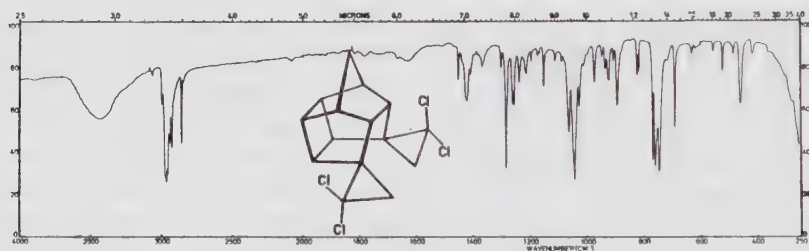


Abb. 178 IR - Spektrum von 336 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4) : $\tau = 7.20$ (m/4H), 7.30 (m/2H), 7.63 (m/2H),
 8.20 (d/1H) $J=11$ Hz, 8.47 (d/2H) $J=6$ Hz, 8.60 (d/1H)
 $J=11$ Hz, 8.63 (d/2H) $J=6$ Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Cl}_4$ (336.1) : Ber. C 53.61 H 4.20
 Gef. C 54.16 H 4.08

3-Methylen-spiro-propan-1,6'-pentacyclo[6.2.1.0^{2,7}.0^{4,10}.0^{5,9}] -
 undecan 334

5.06 g (20 mmol) Spiroverbindung 335 werden in 50 ml abs. THF ge-
 löst und innerhalb einer Stunde zu einer Lösung von 3 g Na in
 200 ml flüssigem NH_3 bei -70 °C zugetropft. Man läßt noch 2 h
 rühren, setzt gerade soviel festes NH_4Cl zu, daß das überschüssige

Na vernichtet wird und läßt dann über Nacht das NH_3 bei Raumtemperatur entweichen. Nach Zusatz von 200 ml H_2O zur Reaktionsmischung wird dreimal mit je 100 ml n-Pentan extrahiert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 3.45 g (93 %) eines hellgelben Öls. Eine Probe wird zwecks Charakterisierung in einer Sublime destilliert ($80^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr). Das Produkt enthält aber auch dann noch eine olefinische Verunreinigung von ca. 5 - 10 %, die auch durch präparative Gaschromatographie auf verschiedenen Säulen nicht zu eliminieren war. Exakte Analysenwerte waren deshalb nicht zu erreichen.

IR (Film) : 3060, 2950, 2920 sh, 2850, 1665, 1450, 1280, 1005, 870 cm^{-1} .

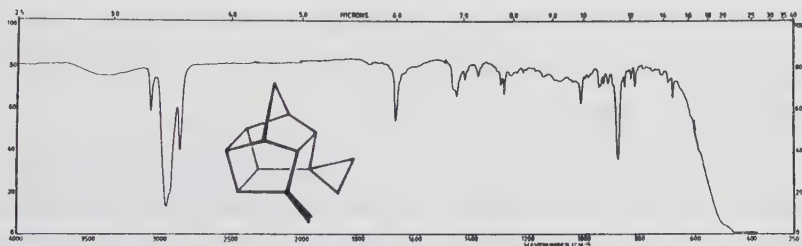


Abb.179 IR - Spektrum von 334 (Film)

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4) : $\tau = 5.23-5.56$ (m/2H), 6.90-7.76 (mc/6H), 7.80-8.10 (m/1H), 8.10-8.80 (mc/3H), darunter bei 8.30 (d/1H) $J_{\text{gem.}} = 10$ Hz, und 8.66 (d/1H) $J_{\text{gem.}} = 10$ Hz, 9.20-9.70 (m/2H), 9.73-10.10 (m/2H).

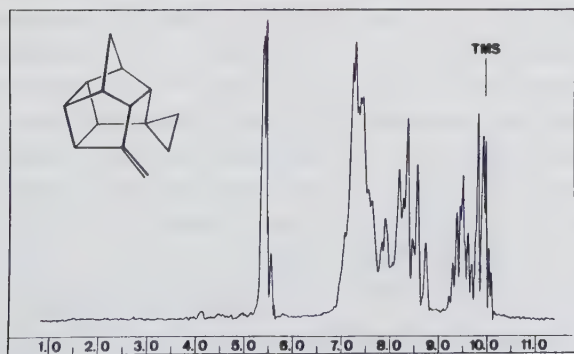


Abb.180 60 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 334 in CCl_4

Photolyse von 334 :

Man belichtet 1,83 g (10 mmol) 334 in 500 ml UV- CH_3CN bei -20°C mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Quarzfilter) 18 h. Nach dieser Zeit ist weder nach NMR- noch nach GC-Kontrolle die Bildung neuer Produkte festzustellen, dagegen wird starke Polymerbildung beobachtet. Längere Belichtungszeiten bis 120 h ändern nichts. Zur Rückgewinnung des nicht umgesetzten 334 verdünnt man die CH_3CN -Lösung mit 1000 ml H_2O und extrahiert mehrfach mit n-Pentan. Die dabei ausflockende Polymermenge betrug ca. 750 mg. Nach Abdestillieren des n-Pentans gewinnt man 650 mg Ausgangsprodukt zurück, dessen NMR-spektroskopische und gaschromatographische Kontrolle keinen Hinweis auf die Bildung neuer Produkte gibt.

7-anti 7-(2',4',6')-Cycloheptatrienyl -2,3-diaza-bicyclo[2.2.1] -hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester 351

Mit absolutem THF gewaschenes und im Vakuum getrocknetes Tropyliumbromid, 8,55 g (0.05 Mol), werden in 20 ml abs. THF gut suspendiert und unter N_2 -Atmosphäre und Feuchtigkeitsausschluß auf -40°C abgekühlt. Hierzu wird rasch und in Substanz käufliches Cyclopentadienyl-Thallium, 13,47 g (0.05 Mol), gegeben und 6 - 8 h bei -40°C unter N_2 gerührt, wobei das entstehende TlBr als hellgrauer Niederschlag ausfällt. Das entstandene 11,12-Dihydrosesquifulvalen wird nicht isoliert, sondern es wird sofort eine Lösung von 7,3 g (0.05 Mol) Azodicarbonsäuredimethylester in 50 ml abs. THF bei -40°C innerhalb von 90 Minuten unter starkem Rühren zutropft. Die Kühlung wird noch weitere 2 Stunden beibehalten, um die Temperatur des Reaktionsgemisches daraufhin unter Rühren und N_2 über Nacht langsam auf Raumtemperatur ansteigen zu lassen. Die Chromatographie des Rohproduktes mit CH_2Cl_2 an einer Kieselgel-Säule ergibt 13,05 g (86 %) 351, welches durch geringe aromatische Anteile verunreinigt ist. Trotz mehrfacher Versuche konnte das gelbe bis gelbbraune Öl nicht zum Kristallisieren gebracht werden, was eine befriedigende CH-Analyse verhinderte.

IR (Film) : 3010, 2940, 2900, 2840, 1750, 1710, 1430, 1330, 1315, 1300 sh, 1275, 1255, 1220, 1195, 1165, 1140, 1095, 1040, 1005, 965, 945, 910, 870, 820, 775, 760, 725, 700 cm^{-1} .

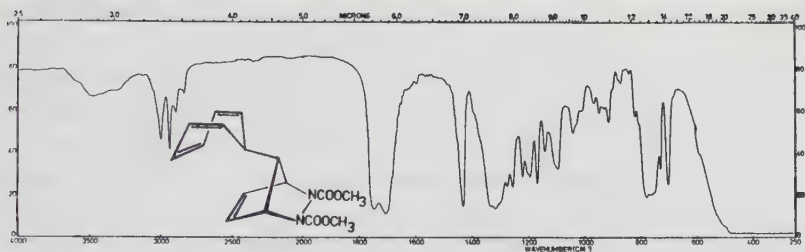


Abb. 181 IR - Spektrum von 351 (Film)

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3) : $\tau = 3.44$ (m/2H), 3.70 (br.s/2H) $\omega = 6$ Hz, 3.87 (m/2H), 4.95 (m/4H), 6.24 (br.s/6H), 7.48 (d/1H) $J=11.5$ Hz, 8.63 (td/1H) $J=11.5$ Hz $J'=4.5$ Hz.

UV : breites Extinktionsmaximum bei 260 nm.

5,6-Diaza-pentacyclo[7.5.0.0^{2,7}.0^{3,12}.0^{4,8}]tetradeca-10,13-dien - 5,6-dicarbonsäuredimethylester 359

Man erhitzt 906 mg (3 mmol) 351 in 50 ml Toluol unter N_2 -Atmosphäre 60 Stunden unter Rückfluß. Die entstandene braune Lösung wird mit CH_2Cl_2 an Kieselgel chromatographiert. Man erhält 706 mg (84 %) eines hellgelben Öls, welches nicht zur Kristallisation zu bringen war. Aus diesem Grund konnte keine befriedigende CH-Analyse erhalten werden.

IR (Film) : 3030, 2950, 2845, 1740, 1700, 1620, 1440, 1325, 1275, 1250, 1225, 1210, 1195, 1145, 1060, 1045, 1020, 995, 970, 915, 840, 820, 770, 755, 740, 720, 710, 690, 640 cm^{-1} . Abb. s. nächste Seite.

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$) : $\tau = 3.65$ -3.82 (m/2H), 4.32 (m/1H), 4.68 (m/1H), 5.84 (m/1H), 5.97 (m/1H), 6.30 (s/3H), 6.32 (s/3H), 7.01 (m/1H), 7.23 (m/2H), 7.49 (m/1H), 7.71 (m/1H), 7.93 (m/1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (45.25 MHz, CDCl_3) : $\delta = 158.46$, 158.00, 138.63, 136.69, 129.00, 127.20, 64.80, 62.26, 53.44, 53.23, 50.12, 49.61, 41.60, 37.07, 35.29, 34.85 ppm.

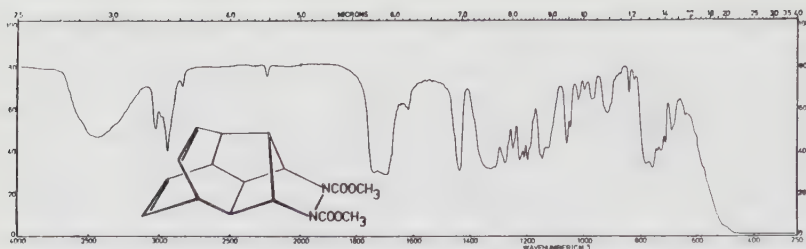


Abb. 182 IR - Spektrum von 359 (Film)

Photolyse von 351 :

Man bestrahlt 500 mg (1.65 mmol) 351 in Gegenwart von 500 mg Benzophenon in 330 ml abs. Benzol mit einem 150 W Hg-Hochdruckbrenner und Pyrexfilter unter N_2 -Atmosphäre. Nach 6.6 Stunden ist die Umsetzung komplett. Nachdem das Benzol im Vakuum abgezogen worden ist, wird der zugegebene Sensibilisator an einer Kieselgel-Säule mit CCl_4 abgetrennt. Man isoliert 490 mg (98 %) 359 als gelbes Öl, welches hinsichtlich spektroskopischer Daten mit dem erhaltenen Produkt aus der thermischen Reaktion identisch ist.

Unsensibilisierte Bestrahlung durch Vycorfilter in CH_3CN ergab nach 6.7 Stunden 25 % Ausbeute an 359. Der Rest wurde nicht identifiziert. Bei der direkten Belichtung war eine erheblich stärkere Polymerbildung zu beobachten als unter sensibilisierten Bedingungen.

5,6-Diaza-pentacyclo[7.5.0.0^{2,7}.0^{3,12}.0^{4,8}]tetradeca-5,10,13-trien 363 und 5,6-Azoxy-pentacyclo[7.5.0.0^{2,7}.0^{3,12}.0^{4,8}]tetradeca-10,13-dien 364a/364b (Isomerenmisch)

Zu einer Lösung von 2.24 g KOH (0.04 Mol) in 30 ml abs. Methanol gibt man 3.02 g (0.01 Mol) 359 und rührt unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Tage bei Raumtemperatur. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, die methanolische Lösung im Vakuum stark eingeengt, mit Wasser versetzt und mehrfach mit Ether extrahiert. Der Etherextrakt wird mit Wasser gewaschen und die getrocknete Ether-

lösung abdestilliert.

Der Rückstand wird mit CH_2Cl_2 an einer Kieselgel-Säule chromatographiert, wobei 1.58 g (82 %) bezogen auf 359, eines Gemisches aus 363 und 364 im Verhältnis 1 : 1 (laut $^1\text{H-NMR}$) isoliert werden. 364 setzt sich, wie weitere kernresonanzspektroskopische Untersuchungen nach Trennung kleiner Proben von 363 und 364 durch präparative Schichtchromatographie (SiO_2 , Ether/ CHCl_3 (1 : 1)), ergaben, ebenfalls aus 2 verschiedenen Isomeren (Sauerstoff alternativ an je ein Stickstoffatom gebunden) im Verhältnis 1 : 1 zusammen. Kocht man ein Gemisch von 363 und 364 mit einem Überschuß von LAH in THF mehrere Stunden am Rückfluß, so isoliert man nach konventioneller Aufarbeitung einheitliche Azoverbindung 363. Führt man die alkalische Esterverseifung in Isopropanol unter Rückflußbedingungen durch, so ergeben sich wesentlich schlechtere Ausbeuten (ca. 50 %) bei sonst gleicher Reaktionsführung.

Die Azoxyverbindung zersetzt sich beim Chromatographieren auf DC-Platten, ebenfalls beim Stehen in CHCl_3 -Lösung, wobei neben braunen, relativ schwerlöslichen Anteilen auch 363 entsteht.

5,6-Diaza-pentacyclo[7.5.0.0²,7.0^{3,12}.0^{4,8}]tetradeca-5,10,13-trien 363

Farblose Kristalle aus n-Pentan. Schmp.: 98 °C

IR (KBr) : 3045, 3020, 3000, 2970, 2915, 1620, 1485, 1375, 1365, 1315, 1270, 1260, 1210, 1170, 1055, 920, 900, 880, 770, 755, 720, 690, 645, 605, 570 cm^{-1} .

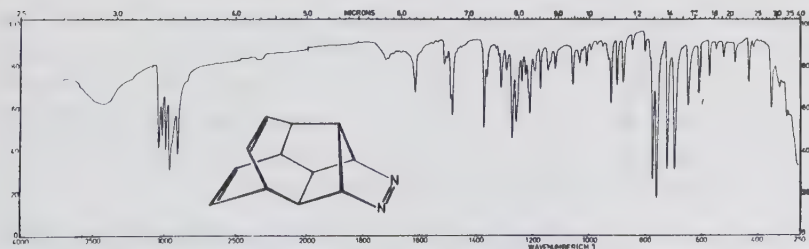


Abb.183 IR - Spektrum von 363 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3) : τ = 3.45 (pst/1H), 3.67 (pst/1H), 4.22 (pst/1H), 4.47 (pst/1H), 4.88 (m/1H), 5.55 (m/1H), 7.00 (mc/2H), 7.25-7.48 (mc/2H), 8.13 (m/1H), 8.57 (m/1H).

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : $\tau = 3.47$ (pst/1H), 3.68 (pst/1H), 4.22 (pst/1H), 4.47 (pst/1H), 4.89 (m/1H), 5.56 (d/1H) $J=2.5$ Hz, 6.94 (m/1H), 7.00 (m/1H), 7.33 (m/1H), 7.43 (m/1H), 8.12 (m/1H), 8.56 (m/1H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (184.3) : Ber. C 78.20 H 6.56 N 15.24
Gef. C 78.08 H 6.63 N 15.01

MS (70 eV) : $m/e = 184$ (= 1 %, M^+), 155 (21 %), 141 (19 %), 128 (34 %), 115 (44 %), 91 (100 %), 78 (37 %), 65 (36 %).

5,6-Azoxy-pentacyclo[7.5.0.0^{2,7}.0^{3,12}.0^{4,8}]tetradeca-10,13-dien 364a/364b

Weiße Kristalle, Schmp.: 102 °C

IR (KBr) : 3030, 2950, 2900, 1620, 1500, 1370, 1275, 1260, 1230, 1210, 1195, 1175, 1140, 1120, 1070, 890, 875, 850, 755, 730, 710, 690, 630, 535 cm^{-1} .

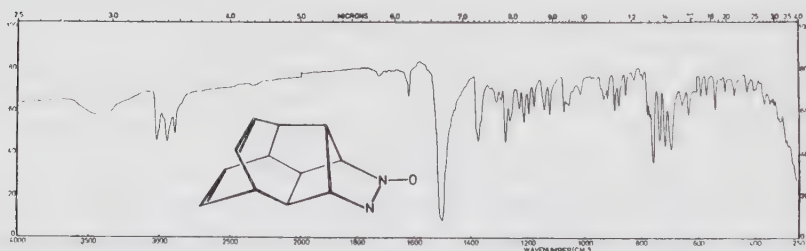


Abb.184 IR - Spektrum von 364a/364b (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : $\tau = 3.44$ -3.56 (m/2H), 3.59-3.65 (m/1H), 3.68-3.74 (m/1H), 4.17-4.24 (m/2H), 4.48-4.52 (m/1H), 4.59-4.63 (m/1H), 5.48 (m/1H), 5.55 (m/1H), 6.02 (m/1H), 6.09 (m/1H), 6.79 (m/1H), 6.83-6.87 (m/1H), 6.89-7.00 (m/4H), 7.16-7.23 (m/1H), 7.24-7.32 (m/1H), 7.50 (m/1H), 7.67-7.73 (m/2H), 7.95-8.01 (m/1H).

MS (70 eV) : $m/e = 200$ (16 %, M^+), 183 (39 %), 168 (8 %), 155 (20 %), 141 (19 %), 128 (43 %), 115 (62 %), 91 (100 %), 78 (18 %), 65 (24 %).

6,7,14,15-Tetraaza-heptacyclo[7.6.1.0²,12.0³,11.0⁴,8.0⁵,10.0¹³,16]-
hexadecan-6,7-dicarbonsäuredimethylester-14,15-dicarbonsäure-
N-Phenylimid 365

Zu einer Lösung von 302 mg (1 mmol) 359 in 4 ml abs. Aceton gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren 175 mg (1 mmol) N-Phenyltri-
azolindion gelöst in 4 ml abs. Aceton. Die rote Farbe der Reak-
tionsmischung verschwindet anfangs schnell, gegen Ende der Zugabe
jedoch sehr langsam. Der sich bildende Niederschlag wird nach wei-
terem Rühren (12 h) abfiltriert, mit wenig kaltem Aceton gewa-
schen und getrocknet. Ausbeute 260 mg (55 %). Schmp.: 294-295 °C.

IR (KBr) : 3060, 2960, 2920, 2845, 1760, 1750, 1700, 1495, 1440,
1415, 1350, 1335, 1315, 1280, 1270, 1240, 1220, 1210,
1195, 1150, 1140, 1115, 1090, 1060, 1050, 770, 750,
720, 690, 640 cm⁻¹.

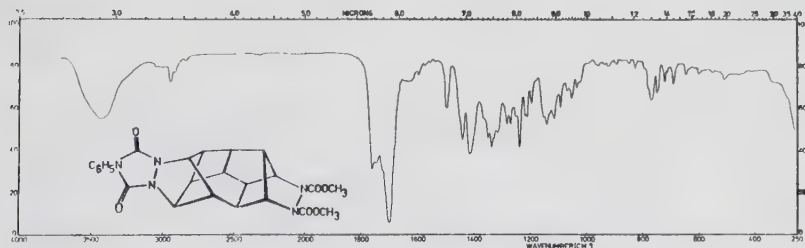


Abb.185 IR - Spektrum von 365 (KBr)

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : τ = 2.45-2.65 (m/5H), 5.20 (m/1H), 5.32
(m/1H), 5.64 (m/1H), 5.70 (m/1H), 6.18 (s/3H), 6.20
(s/3H), 7.37-7.60 (m/4H), 8.23-8.44 (m/4H).

C₂₄H₂₃N₅O₆ (477.5) : Ber. C 60.36 H 4.86 N 14.66
Gef. C 60.12 H 4.83 N 14.32

Reaktion von 7-Acetoxybornadien 378 mit 93 :

78 g (0.298 Mol) 93 und 48 g (0.320 Mol) 7-Acetoxybornadien
378 werden unter N₂ bei 120 °C 10 Tage zur Reaktion gebracht. Der
Verlauf der Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach die-
ser Zeit sind immer noch geringe Mengen nicht umgesetzter Edukte

festzustellen. Das ölige, braune Reaktionsgemisch wird in der Kälte mit Ether verrieben, wobei 42 g (57 %) fein kristallines, fast farbloses Produkt ausfällt, bei dem es sich um ein Acetat-Epimerengemisch ($H_{\text{syn}}/H_{\text{anti}}$ (7 : 3)) der beiden endo-endo-Addukte 379 handelt. Die Fällung ist in der Kälte nahezu quantitativ. Im Filtrat befinden sich ein entsprechendes exo-endo-Isomeres 381, sowie ein Bisaddukt von 93 an 378. Durch fraktionierte Kristallisation aus CCl_4 können 8.36 g (11.4 %) Bisaddukt 382, welches zuerst auskristallisiert, und 23.1 g (31.6 %) exo-endo-Addukt 381 isoliert werden. Analysenreine Proben werden durch präparative DC und Sublimation erhalten. Der Umsatz bezogen auf 93 beträgt 58 %.

(1 α ,2 β ,3 β ,6 β ,7 β ,8 α)-anti-12-Acetoxy-1,8,9,10-tetrachlortetracyclo -
[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien-11-on-dimethylketal 379

Schmp.: 213 - 214 °C.

IR (KBr) : 2980, 2940, 2835, 1735, 1605, 1370, 1305, 1280, 1240,
1230, 1175, 1115, 1105, 1075, 1055, 1010, 980, 885,
775, 750, 745, 660 cm^{-1} .

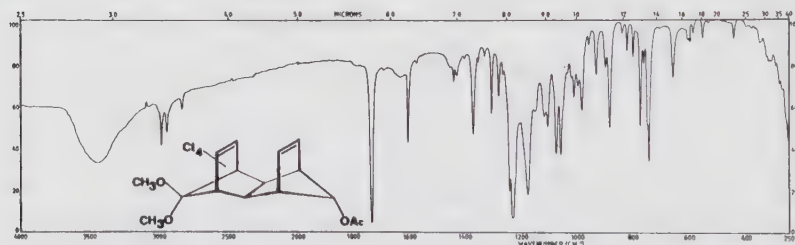


Abb.186 IR - Spektrum von 379 (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CDCl_3) : τ = 4.17 (m/2H), 5.47 (m/1H), 6.43 (s/3H),
6.55 (s/3H), 6.90 (m/4H), 8.07 (s/3H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{O}_4$ (412.0) : Ber.	C	46.60	H	3.88	Cl	33.98
Gef.	C	46.33	H	3.74	Cl	33.57

(1 α ,2 β ,3 β ,6 β ,7 β ,8 α)-syn-12-Acetoxy-1,8,9,10-tetrachlortetracyclo -
[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien-11-on-dimethylketal 380

Schmp.: 224 - 225 °C.

IR (KBr) : 2990, 2940, 2840, 1735, 1595, 1390, 1365, 1335, 1315, 1235, 1185, 1085, 1045, 990, 905, 880, 845, 785, 765, 730 cm^{-1} .

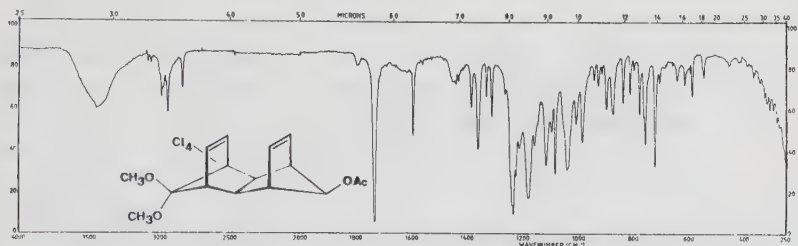


Abb.187 IR - Spektrum von 380 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) : τ = 3.88 (m/2H), 5.08 (m/1H), 6.47 (s/3H), 6.50 (s/3H), 6.95 (m/2H), 7.42 (m/2H), 8.10 (s/3H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{O}_4$ (412.0) : Ber. C 46.60 H 3.88 Cl 33.98
Gef. C 46.51 H 3.74 Cl 33.51

(1 α ,2 β ,3 β ,6 β ,7 β ,8 α)-syn-12-Acetoxy-1,8,9,10-tetrachlortetracyclo -
[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien-11-on-dimethylketal 381

Schmp.: 229 - 231 $^{\circ}\text{C}$

IR (KBr) : 2985, 2945, 2835, 1735, 1605, 1370, 1305, 1250, 1225, 1180, 1150, 1120, 1035, 980, 910, 755, 740 cm^{-1} .

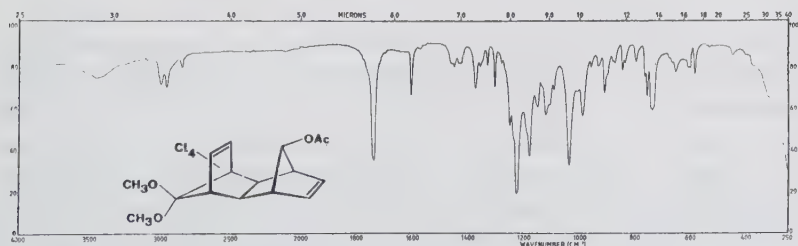


Abb.188 IR - Spektrum von 381 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) : τ = 4.07 (m/2H), 5.62 (m/1H), 6.37 (s/3H), 6.50 (s/3H), 6.80 (m/2H), 7.07 (m/2H), 7.93 (s/3H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{O}_4$ (412.0) : Ber. C 46.60 H 3.88 Cl 33.98
Gef. C 46.48 H 3.81 Cl 33.69

(1 α ,2 α ,3 β ,6 β ,7 α ,8 α ,9 β ,10 α ,13 α ,14 β)-3,4,5,6,10,11,12,13-Octachlor-15-Acetoxy-hexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]heptadeca-4,11-dien-16,17-dion-bisdimethylketal 382

Schmp.: 234 °C.

IR (KBr) : 2980, 2945, 2840, 1740, 1600, 1595, 1450, 1365, 1330, 1265, 1235, 1210, 1175m 1150m 1125, 1095, 1050, 1020, 990, 880, 835, 830, 785, 755, 735 cm⁻¹.

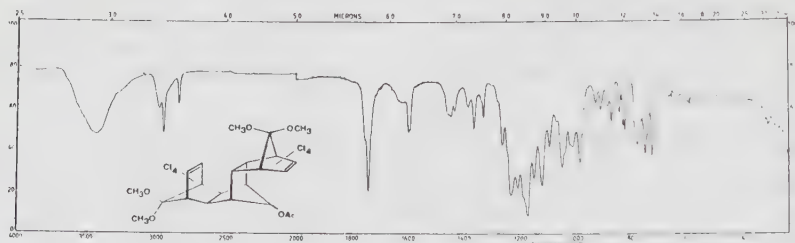


Abb. 189 IR - Spektrum von 382 (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) : τ = 4.87 (m/1H), 6.43 (s/6H), 6.50 (s/3H), 6.54 (s/3H), 6.80 (m/2H), 7.27 (m/2H), 7.33 (m/2H), 7.97 (s/3H).

C ₂₃ H ₂₂ Cl ₈ O ₆ (680.0) : Ber.	C	40.62	H	3.26	Cl	42.00
Gef.	C	39.96	H	3.36	Cl	41.82

3,5,9,10-Tetrachlor-12-acetoxy-hexacyclo -

[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}.0^{8,11}]dodecan-4-on-dimethylketal 390
(Epimerengemisch 7 : 3)

35 g (84 mmol) Epimerengemisch 379/380 werden in 1 Liter Essigester/Aceton (9 : 1) gelöst und bis zum vollständigen Umsatz (NMR-Kontrolle) unter N₂ mit einem 450 W Hg-Hochdruckbrenner (Pyrexfilter) 18 Stunden bestrahlt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein schwach gelbes Öl, welches nach kurzer Zeit kristallin erstarrt. Die Reinheit (ca. 95 %) des Photoproduktes war für eine Weiterreaktion gut genug. Eine Trennung der epimeren Käfigacetate wurde nicht vorgenommen, da beide nach den Folgereaktionen ein einheitliches Keton liefern. Ausbeute 34 g (97 %).

Schmp. des Epimerengemisches (7 : 3) : 135 - 136 °C.

IR (KBr) : Epimerengemisch: 2980, 2940, 2840, 1740, 1360, 1280, 1270, 1255, 1235, 1215, 1190, 1130, 1085, 1050, 1040, 1030, 970, 800, 785, 735 cm^{-1} .

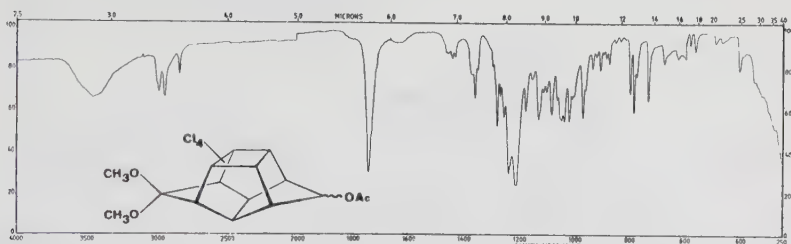


Abb. 190 IR - Spektrum von 390a/b (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) : $\tau = 4.97$ (m/1H), 6.40 (s/3H), 6.47 (s/3H), 6.83 (m/2H), 7.00 (m/4H), 8.07 (s/3H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{O}_4$ (412.0) : Ber.	C	46.60	H	3.88	Cl	33.98
Gef.	C	46.54	H	3.78	Cl	33.47

3,5,9,10-Tetrachlor-12-hydroxy-hexacyclo-
 $[5.4.1.0^2,6.0^3,10.0^5,9.0^8,11]$ dodecan-4-on-dimethylketal 391a/b
 (Epimerengemisch)

33.5 g (81 mmol) Epimerengemisch 390a/390b werden in 200 ml abs. Ether gelöst und zu einer gerührten Aufschlämmung von 5 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml abs. Ether innerhalb einer Stunde zutropft. Danach wird noch 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt und anschließend konventionell aufgearbeitet (1. H_2O , 2. 10 %ige H_2SO_4). Die über Na_2SO_4 getrockneten Etherextrakte werden eingengt; das zurückbleibende hellgelbe Öl kristallisiert nach einigen Stunden durch. Ausbeute 32 g (96 %). Durch Kristallisation aus wenig Methanol in der Kälte kann ein Epimeres rein isoliert werden. Die Reindarstellung des zweiten Epimeren gelingt trotz mehrfacher Versuche durch Kristallisation und präparative DC nicht.

Schmp. des reinen Epimeren : 172 - 173 °C.

IR (KBr) : Epimerengemisch: 3525, 2995, 2980, 2950, 2915, 2845, 1320, 1280, 1255, 1210, 1180, 1135, 1115, 1090, 1040, 1020, 1010, 960, 805, 790, 735, 580 cm^{-1} .

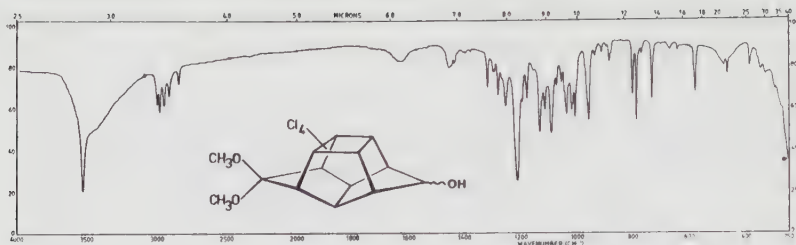


Abb.191 IR - Spektrum von 391a/b (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) : τ = 5.63 (m/1H), 6.43 (s/3H), 6.48 (s/3H),
6.77 (m/2H), 7.10 (m/2H), 7.18 (m/2H), 8.20 (br.s/1H)
 ω = 3 Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{O}_3$ (372.1) : Ber.	C	45.19	H	3.79	Cl	38.11
Gef.	C	44.97	H	3.57	Cl	38.00

1,7,8,11-Tetrachlor-12,12-dimethoxy-hexacyclo -
[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}.0^{8,11}]dodeca-4-on 392

32.3 g (87.3 mmol) Alkoholgemisch 391 werden in ca. 100 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und zu 60 g (0.28 Mol) Pyridiniumchlorochromat, in ca. 300 ml abs. CH_2Cl_2 aufgeschlämmt, hinzugefügt. Nach 48 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird vom gebildeten schwarzbraunen Niederschlag abfiltriert und zur Abtrennung der Chromsalze eine Säulenchromatographie ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) durchgeführt. Ausbeute: 24.7 g (77 %). Kocht man den schwarzbraunen, teerigen Rückstand noch mehrmals mit Ether aus, so läßt sich die Ausbeute bis zu 84 % steigern. Schmp.: 147 °C.

IR (KBr) : 2985, 2940, 2835, 1785, 1750, 1285, 1270, 1215, 1160,
1140, 1125, 1110, 1090, 1055, 1040, 1020, 1010, 1005,
975, 965, 870, 850, 800, 790, 735, 605, 575 cm^{-1} .

Abb. s. nächste Seite.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) : τ = 6.38 (s/3H), 6.45 (s/3H), 6.93 (m/4H),
7.30 (m/2H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{O}_3$ (370.1) : Ber.	C	45.43	H	3.27	Cl	38.32
Gef.	C	45.73	H	3.21	Cl	36.79

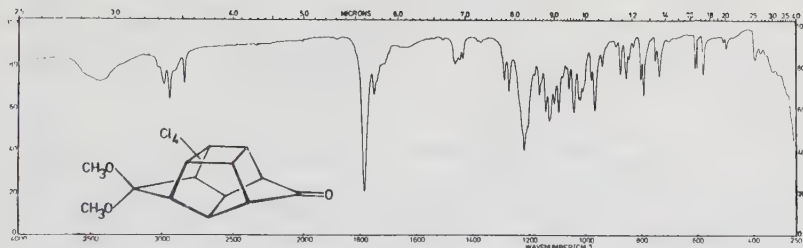


Abb.192 IR - Spektrum von 392 (KBr)

12-Hydroxy-hexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}.0^{8,11}]dodecan-4-on-dimethylketal 405 (Epimerengemisch)

8 g (21.7 mmol) Keton 392 werden in 100 ml abs. THF gelöst und bei -70 °C zu einer Lösung von 7.5 g Na (pro reduzierbare Gruppe drei Äquivalente Na) in 200 ml flüssigem Ammoniak innerhalb einer Stunde zugetropft. Man läßt noch weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur rühren und gibt dann vorsichtig in kleinen Portionen festes NH₄Cl zu, bis die Blaufärbung verschwunden ist. Über Nacht läßt man das NH₃ im Abzug entweichen, gibt dann 500 ml Wasser zu und extrahiert 24 Stunden kontinuierlich mit Ether. Nach Trocknen und Abdestillieren erhält man 4.1 g (81 %) reinen dunkelgelben Öls, welches nach einigen Tagen partiell kristallisiert. Eine kleine Probe des Epimerengemisches wird zwecks Charakterisierung durch Sublimation (20 Torr/140 °C) abgetrennt und aus wenig Methanol in der Kälte kristallisiert. Schmp. des Epimerengemisches: 39 - 41 °C.

IR (KBr) : 3280, 2990, 2980, 2960, 2850, 1270, 1240, 1210, 1170, 1140, 1110, 1080, 1045, 1010, 950, 810 cm⁻¹.

Abb. s. nächste Seite.

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄) : τ = 5.60+5.83 (mult./ 1H), 6.70 (s/-OCH₃), 6.75 (s/2 -OCH₃), 6.80 (s/-OCH₃), 6.93-7.87 (mc/10 H), 8.00 (br.s/10 H). Abb. s. nächste Seite.

C ₁₄ H ₁₈ O ₃ (234.0) : Ber.	C	71.79	H	7.69
Gef.	C	71.43	H	7.56

IR (KBr) : 2980, 1765, 1305, 1135, 1100, 1070, 1060, 1045 cm^{-1} .

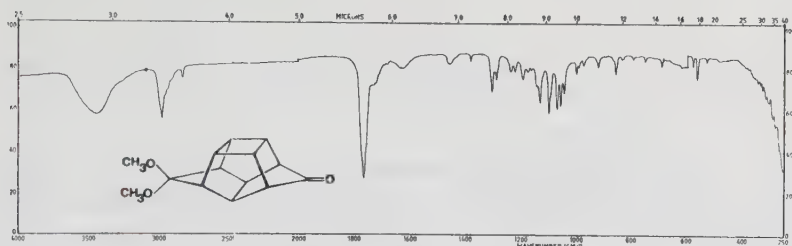


Abb.195 IR - Spektrum von 406 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) : τ = 6.75 (s/3H), 6.83 (s/3H), 7.07 (m/4H), 7.55 (m/2H), 7.87 (m/2H), 8.00 (m/2H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (232.3) : Ber. C 72.39 H 6.94
Gef. C 72.19 H 6.83

Tetrachlor-hexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}.0^{8,11}]dodecan-4,12-dion 395

Zu 9 g (24.5 mmol) Keton 392 in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst, gibt man 100 ml konz. H_2SO_4 und rührt mit einem gut wirksamen Magnetrührer im offenen Erlenmeyer 3 Tage bei Raumtemperatur. Nach dieser Zeit ist ein erheblicher Teil des Methylenchlorids verdunstet, wobei ein kristalliner Niederschlag in der verbleibenden wässrigen Phase entstanden ist. Nach Absaugen des Niederschlages und 6-fachem Extrahieren der wässrigen Phase mit CH_2Cl_2 erhält man 6.8 g eines grauweißen Produktes, welches im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet wird. Ausbeute: 6.8 g (86 %). Zwecks Entfernung von Hydratwasser wird sublimiert (150 °C/15 Torr).

Schmp.: sintern ab 170 °C, Schmelzbereich 198 - 204 °C.

IR (KBr) : 2970, 2930, 2850, 1810, 1780, 1770, 1265, 1180, 1155, 1130, 1100, 1050, 1010, 930, 860, 810, 745, 740, 605 cm^{-1} . Abb. s. nächste Seite.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$) : τ = 6.40-6.77 (mc/4H), 6.90-7.37 (mc/2H).

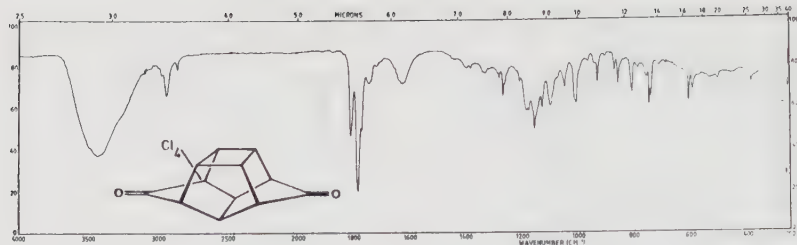


Abb.196 IR - Spektrum von 395 (KBr)

$C_{12}H_6Cl_4O_2$ (324.0) : Ber.	C 44.48	H 1.86	Cl 43.77
Gef.	C 44.32	H 2.26	Cl 44.02

MS (70 eV): $m/e = 324$ (24 %, M^+).

Photochlorierung von Tetrachlor-hexacyclo -
 $[5.4.1.0^2,6.0^3,10.0^5,9.0^8,11]$ dodecan-4,12-dion 395

5 g (15.5 mmol) Dion 395 werden in 400 ml abs. CCl_4 suspendiert und in einer konventionellen Photolyseapparatur mit Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach Einleiten eines Chlorstromes in die siedende Lösung, wird die 150 W Hg-Hochdrucklampe (Pyrex-Filter) eingeschaltet. Nach 8 Stunden wird die Reaktion abgebrochen, überschüssiges Chlor mit N_2 vertrieben und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Zurück bleiben 11.5 g eines gelben Öls, welches mit CH_2Cl_2 an einer Kieselgel-Säule chromatographiert wird. Mit CH_2Cl_2 als Elutionsmittel erhält man 4.8 g eines nahezu farblosen Öls, bei dem es sich nach IR- und NMR-Information wohl um polychlorierte Kohlenwasserstoffe handelt. (Keine Carbonylschwingung, keine Protonenresonanz). Nachdem mit CH_2Cl_2 kein Produkt mehr isoliert werden konnte, wurde anschließend zu Ether übergegangen. Dies ergab 5.7 g eines gelben Öls, welches auch nach längerer Zeit nicht kristallisierte.

IR (CCl_4) als Film : komplexe Carbonylabsorption, kaum CH-Valenzschwingung.

^1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$) : sehr schwache, komplexe Resonanz zwischen $\tau = 6.50-7.50$, trotz hoher Konzentration (ca. 400 mg).

Dieses Chlorierungsprodukt wurde ohne weitere Reinigung zur Faworski-Reaktion eingesetzt.

Faworski - Reaktion des "perchlorierten" Dions :

3 g des bei der Photochlorierung erhaltenen Öls werden zusammen mit 10 g NaOH in 20 ml H₂O im Wasserbad 2 Stunden erhitzt. Nach Abkühlen wird die schwarzbraune Reaktionsmischung mit konz. HCl angesäuert. Da kein Niederschlag ausfiel, wurde mit Ether 24 h kontinuierlich extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Abdestillieren des Ethers verbleibt ein gelbbraunes Öl (350 mg), welches aber auch nach längerer Zeit nicht kristallisiert. Zwecks weiterer Reinigung wird das Öl mit Diazomethan umgesetzt und anschließend auf einer präparativen Dünnschichtplatte mit CH₂Cl₂ chromatographiert. Eine Zone ($R_F = 0.4$) ergibt ein nahezu farbloses Öl (130 mg).

Reduktion des Tetrachlor-hexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}.0^{8,11}]-dodeca-4,12-dion 395 mit LiAlH₄

2.8 g (8.7 mmol) Dion 395 werden in 50 ml abs. THF gelöst, zu 1 g LiAlH₄ in 20 ml abs. THF zugetropft und anschließend noch eine Stunde rückfließend erhitzt. Nach konventioneller Aufarbeitung wird mit Ether 24 h kontinuierlich extrahiert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Ethers verbleiben 2.65 g (93 %) eines gelben Öls; dieses wird ohne weitere Reinigung und Charakterisierung (IR-Spektrum zeigt keine Carbonylschwingung mehr) zur nächsten Reaktion eingesetzt.

Enthalogenierung des Tetrachlor-4,12-dihydroxy-hexacyclo - [5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}.0^{8,11}]dodecan mit Na/fl. NH₃

2.65 g Diolgemisch 403 wird in 50 ml abs. THF gelöst und zu einer Lösung von 2 g Na in 100 ml flüssigem Ammoniak innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Nach einer weiteren Stunde wird festes NH₄Cl zugesetzt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Das NH₃ wird über Nacht im Abzug abgedampft, dann werden 200 ml Wasser

zugesezt und 3 mal mit je 100 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 1.4 g (92 %) eines gelben Öls, welches innerhalb einiger Tage partiell kristallisiert. Das Gemisch der isomeren Alkohole wird ohne weitere Trennung zur anschließenden Oxidationsreaktion eingesetzt.

Hexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}.0^{8,11}]dodeca-4,12-dion **402**

1.4 g (7.4 mmol) isomerer Alkohole (C₁₂H₁₄O₂) gelöst in 50 ml abs. CH₂Cl₂ werden zu einer Suspension von 10.4 g Pyridiniumchlorochromat in 100 ml abs. CH₂Cl₂ zugegeben und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren von anorganischen Rückständen und Auskochen derselben mit 200 ml Ether, wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das zurückbleibende gelbgrüne Öl, 890 mg, wird zwecks Abtrennung anorganischer Verunreinigungen mit CH₂Cl₂ an einer kleinen Kieselgel-Säule chromatographiert. Das gut kristallisierende, farblose Produkt, 770 mg (56 %), wird in der Kälte aus Methanol umkristallisiert. Schmp.: 216 - 218 °C. IR (KBr) : 3000, 2990, 2970, 1765, 1285, 1200, 1175, 1140, 860 cm⁻¹.

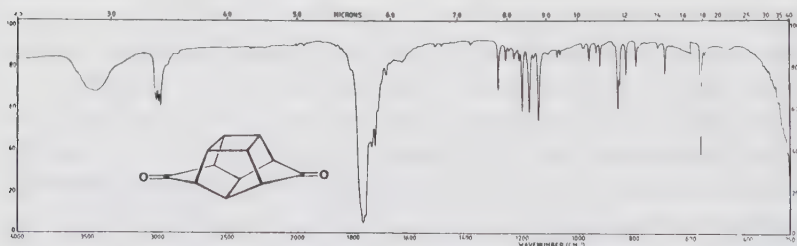


Abb.197 IR - Spektrum von **402** (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) : τ = 6.77 (m/4H), 6.88 (m/2H), 7.80 (m/4H).

C₁₂H₁₀O₂ (186.2) : Ber. C 77.40 H 5.41
Gef. C 77.13 H 5.34

Pyrolyse von **402** :

Pyrolysiert man **402** bei 550 °C in der Gasphase, so wird das Edukt

nahezu quantitativ zurückgewonnen. Auch bei 600 °C isoliert man im wesentlichen Edukt. Erst bei 700 °C tritt Fragmentierung ein. NMR-spektroskopisch sind im Pyrolysat Naphthalin, Benzol und monomeres Cyclopentadien eindeutig nachweisbar, wobei Naphthalin und Cyclopentadien die Hauptprodukte sind. Verhältnis Naphthalin : Cyclopentadien : Benzol (9 : 14 : 3). Neben weiteren aromatischen und olefinischen Nebenprodukten ist Pentaprisman nicht mit Sicherheit nachweisbar.

Photolyse von 402 :

Bestrahlt man 186 mg (1 mmol) 402 in gereinigtem n-Pentan mit einem 150 W Hg-Hochdruckbrenner (Quarz-Filter) bei Raumtemperatur, so beobachtet man nach ca. 2 Stunden die Entwicklung von ca. 20 ml Gas (volumetrisch gemessen). Weitere Belichtung führt unter langsamerer Gasentwicklung (CO) und Polymerisation zu einem Gasvolumen von ca. 30 ml. Nach Abbruch der Reaktion (16 Stunden) ist NMR-spektroskopisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar. Nach vorsichtigem Abdestillieren des n-Pentans und Chromatographieren des verbleibenden Öls ($\text{SiO}_2/\text{n-Pentan}$), wird in sehr geringer Menge (ca. 10 mg) ein Öl isoliert, dessen NMR-Spektrum ($\tau = 2.95$ und 7.66) nicht mit 39 vereinbar ist.

Tetracyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}] dodeca-4,12-dion-bis-ethylenketal 409

Man erhitzt 560 mg (3 mmol) Dion 402 mit 1 g Ethylenglykol und 50 mg p-Toluolsulfonsäure 24 Stunden in abs. Benzol am Wasserabscheider. Anschließend wäscht man die organische Phase 3 mal mit je 100 ml H_2O , trocknet und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das verbleibende gut kristallisierende Produkt, 730 mg (89 %), wird aus n-Pentan in der Kälte umkristallisiert.
Ausbeute : 690 mg (84 %). Schmp.:

IR (KBr) : 2970, 2870, 1310, 1305, 1295, 1290, 1120, 1070, 1045, 995, 965, 940, 925, 910 cm^{-1} .

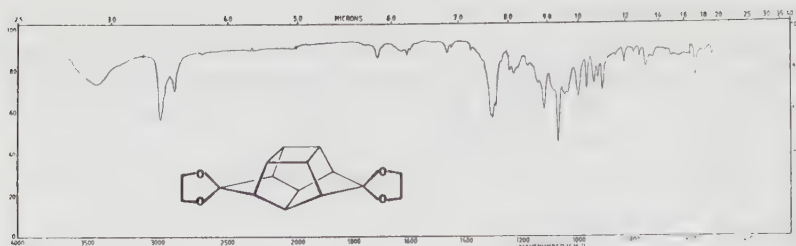


Abb.198 IR - Spektrum von 409 (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4) : τ = 6.20 (m/8H), 7.27 (m/6H), 8.10 (m/4H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (274.3) : Ber. C 70.05 H 6.62
Gef. C 69.86 H 6.71

Hexacyclo[6.4.2.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{6,10}.0^{9,12}]tetradeca-4,13-dion 411a
und Hexacyclo[6.4.2.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{6,10}.0^{9,12}]tetradeca-4,14-dion 411b

Zu einer Lösung von 3.5 g (18.8 mmol) Dion 402 in 50 ml Ether gibt man 120 ml einer Diazomethan-Lösung (~ 50 mmol), wobei sich schon nach kurzer Zeit N_2 entwickelt. Nach 24 Stunden wird überschüssiges CH_2N_2 mit Stickstoff aus der Lösung abgeblasen und anschließend zur Trockne eingeeengt. Das kristalline Produkt wird säulenchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) von polymeren Bestandteilen befreit. Ausbeute an Isomerengemisch 3.3 g (82 %).

Schmp. des Isomerengemisches : 126 - 128 °C.

IR (KBr) : Isomerengemisch: 2960, 2920, 2890, 1720 br., 1395, 1345, 1330, 1230, 1215, 1200, 1155, 520, 500 cm^{-1} .

Abb. s. nächste Seite.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : τ = 7.13-7.19 (m/2H), 6.94-7.00 (m/2H), 7.08-7.13 (m/2H), 7.13-7.19 (m/3H), 7.41 (br.s/2H)
 ω = 6 Hz, 7.44 (d/1H) $J=3$ Hz, 7.46 (d/1H) $J=3$ Hz, 7.49 (d/1H) $J=3$ Hz, 7.52 (d/1H) $J=3$ Hz, 7.59-7.65 (m/1H), 7.67-7.70 (m/4H), 7.73-7.75 (dd/2H) $J=3$ Hz $J'=2$ Hz, 7.75-7.81 (m/4H), 7.82-7.86 (m/2H).

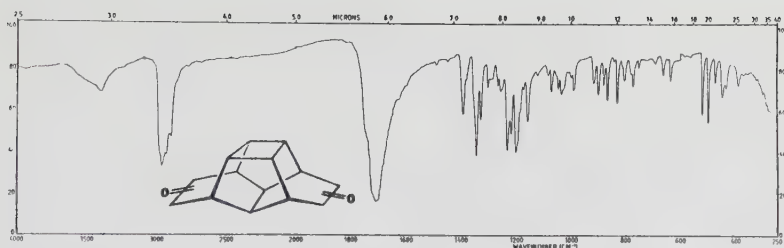


Abb. 199 IR - Spektrum von 411a/411b (KBr)

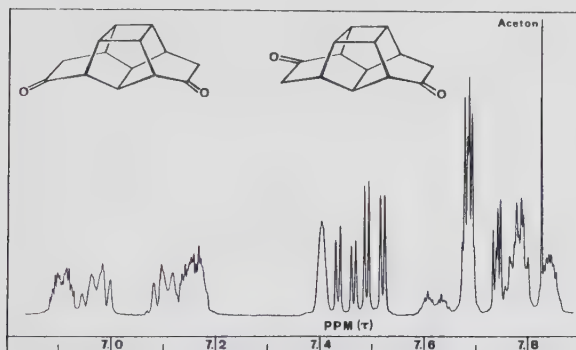


Abb. 200 360 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 411a/411b in CDCl₃

C ₁₄ H ₁₄ O ₂ (214.3) : Ber.	C 78.46	H 6.58
Gef.	C 78.47	H 6.43

Bis-Tosylhydrazone von 411a und 411b :

Man erhitzt 856 mg (4 mmol) Diengemisch 411a/411b und 1.67 g (9 mmol) Tosylhydrazin in 30 ml abs. Ethanol 6 h am Rückfluß, wobei sich nach ca. 1 Stunde ein weißer, feinkristalliner Niederschlag zu bilden beginnt. Nach Abkühlen und Stehen über Nacht wird der Niederschlag abfiltriert und mit wenig kaltem Ethanol gewaschen. Ausbeute 1.6 g (73 %). Der Schmelzpunkt des Isomerengemisches: 155 - 158 °C (unter Zersetzung).

IR (KBr) : 3220, 2950, 1635, 1595, 1400, 1330, 1160, 1085, 1015, 920, 810, 710, 665, 545 cm⁻¹.

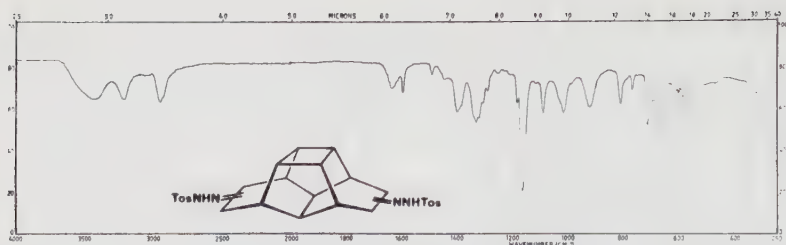


Abb. 201 IR - Spektrum von 412a/412b (KBr)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{D}_6\text{-DMSO}$) : $\tau = 2.32$ (d/4H) $J=8$ Hz, 2.67 (d/4H) $J=8$ Hz, 7.37-7.58 (m/4H), zusammen mit $\text{D}_5\text{H-DMSO-Sign.}$, 7.63 (s/6H) $\omega = 5$ Hz, 7.64-7.83 (m/4H), 7.84-8.00 (m/4H), 8.05-8.27 (m/4H).

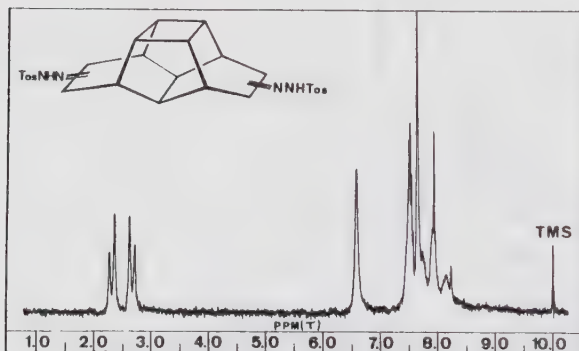


Abb. 202 90 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 412a/412b in $\text{D}_6\text{-DMSO}$

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{O}_4\text{N}_4$ (550.7) : Ber. C 61.06 H 5.49 S 11.64 N 10.17
Gef. C 60.25 H 5.22 S 11.33 N 9.43

Hexacyclo[6.4.2.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{6,10}.0^{9,12}]tetradeca-4,13-dien 413

Zu 1.5 g (2.7 mmol) Bistosylhydrazon 412a/412b suspendiert in 50 ml Ether gibt man unter N_2 -Atmosphäre 40 ml einer ca. 1 molaren, ätherischen CH_3Li -Lösung zu und rührt bei Raumtemperatur, wobei die Lösung zuerst gelb, dann dunkelorange wird, sich später

aber wieder aufhellt. Der das Reaktionsgefäß verschließende Blaszähler zeigt anfangs stärkere Gas-Entwicklung an, die dann langsam abklingt. Nach ca. 24 h werden feste Bestandteile abgesaugt, das Filtrat mit 3 mal 100 ml H₂O gewaschen und anschließend getrocknet. Nach Abdestillieren erhält man 310 mg (63 %) Rohprodukt. Chromatographie des Rohproduktes an SiO₂ mit n-Pentan ergibt 145 mg eines farblosen Öls, welches laut GC-Kontrolle zu 85 % aus 413 besteht. Weitere Reinigung erfolgt durch präparative Gaschromatographie (SE 30, 10 %, 3 m, 120 °C). Schmp.: Öl bei Raumtemperatur, ca. 0 °C. Ausbeute: 95 mg (19 %). IR (KBr) : 3030, 2950, 2910, 1615, 1380, 1315, 1295, 1255, 1240, 1020, 820, 790, 670 cm⁻¹.

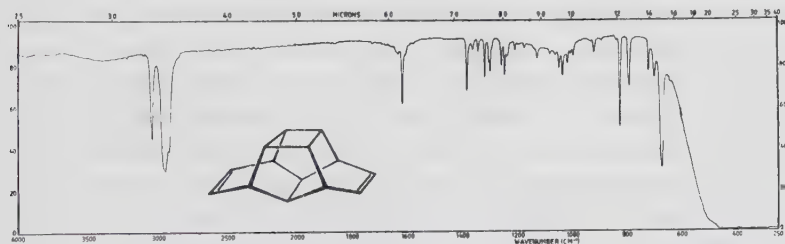


Abb. 203 IR - Spektrum von 413 (KBr)

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄) : τ = 3.73 (m/4H), 7.50 (m/4H), 7.72 (m/4H), 8.40 (m/2H).

C₁₄H₁₄ (182.3) : Ber. C 92.26 H 7.74
Gef. C 92.09 H 7.81

V. Literaturverzeichnis

- 1) H. Labhart und G. Wagniere, *Helv. Chim. Acta* **42**,2219 (1959).
- 2) R.B. Woodward und C. Kovach, *J.Amer.Chem.Soc.* **78**,1009(1956).
- 3) W.B. Bennet und A. Burger, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**,84 (1953).
- 4) R.C. Cookson und N.S. Wariyar, *J. Chem. Soc.* **1956**,2302.
- 5 a) P. Bischof, J.A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* **52**,1745 (1969).
- b) F. Brogli, W. Eberbach, E. Haselbach, E. Heilbronner, V. Hornung und D.M. Lemal, *Helv. Chim. Acta* **56**,1933 (1973).
- 6 a) D.W. Turner, *Proc. Roy. Soc. A.* **307**,15 (1968).
- b) A.D. Baker, *Acc. Chem. Res.* **3**,17 (1970).
- 7) P. Bischof, R. Gleiter und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **53**,1425 (1970).
- 8 a) S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**,6524 (1959).
- b) S. Winstein, *Quart. Rev. (London)* **23**,141 (1969).
- 9 a) P. Radlick und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**,344 (1963).
- b) K.G. Untch, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**,345 (1963).
- c) W.R. Roth, *Liebigs Ann. Chem.* **671**,10 (1964).
- 10 a) R.B. Woodward, T. Fukunaga und R.C. Kelly, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**,3162 (1964).
- b) I.T. Jacobson, *Acta Chem. Scand.* **21**,2235 (1967).
- c) A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner, *Angew. Chem.* **83**,404 (1971).
- d) M.J. Wyvratt und L.A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1974**,2433.
- e) PES : J.C. Bünzli, D.C. Frost und L. Weiler, *Tetrahedron Lett.* **1973**,1159.
- 11) P. Bischof, D. Bosse, R. Gleiter, M.J. Kukla, A. de Meijere und L.A. Paquette, *Chem. Ber.* **108**,1218 (1975).
- 12) E.D. Stevens, J.D. Kramer und L.A. Paquette, *J. Org. Chem.* **41**,2266 (1976).
- 13) B.M. Trost und W.B. Herdle, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**,1988 (1976).
- 14 a) E.L. Allred und J.C. Hinshaw, *J.C.S.Chem. Commun.* **1969**,1021.

- b) E.L. Allred und K.J. Vorhees, J. Amer. Chem. Soc. **95** , 620 (1973).
- 15 a) PES: R.J. Boyd, J.C. Bünzli, J.P. Snyder und M.L. Heyman, J. Amer. Chem. Soc. **95** , 6478 (1973).
- b) J.C. Bünzli, D.C. Frost und C.A. Mc Dowell, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **1** , 481 (1972).
- 16 a) R.J. Boyd, J.C. Bünzli und J.P. Snyder, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 2398 (1976).
- b) M.J. Mirbach, K.-C. Liu, M.F. Mirbach, W.R. Cherry, N.J. Turro und P.S. Engel, J. Amer. Chem. Soc. **100** , 5122 (1978).
- c) J.A. Berson, S.S. Olin, E.W. Petrillo und P. Bickert, Tetrahedron **30**, 1639 (1974).
- 17) W. Berning und S. Hünig, Angew. Chem. **89** , 825 (1977).
- 18) P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta **54** , 1072 (1971).
- 19 a) H.-D. Martin, S. Kagabu und R. Schwesinger, Chem. Ber. **107**, 3130 (1974).
- b) siehe 5 b).
- 20) Zur PES des vergleichbaren 4.2.2 -Systems siehe:
P. Bruckmann und M. Klessinger, Angew. Chem. **84** , 543 (1972).
- 21 a) G.S. Hammond, N.J. Turro und A. Fischer, J. Amer. Chem. Soc. **83** , 4674 (1961).
- b) G. Kaupp und H. Prinzbach, Chem. Ber. **104** , 182 (1971).
- 22 a) P.K. Freeman, D.G. Kuper und V.N.M. Rao, Tetrahedron Lett. **1965**, 3301.
- b) H. Prinzbach, W. Eberbach und G. v. Veh, Angew. Chem. **77** , 454 (1965).
- c) H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Klaus, G. v. Veh und U. Scheidegger, Tetrahedron Lett. **1966** , 1681.
- d) H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Klaus und G. v. Veh, Chem. Ber. **101**, 4066 (1968).
- e) H. Prinzbach und W. Eberbach, Chem. Ber. **101**, 4083 (1968).
- f) W. Eberbach und H. Prinzbach, Chem. Ber. **102**, 4164 (1969).
- 23 a) H. Prinzbach und H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta **51** , 438 (1968).
- b) P.B. Sargeant, J. Amer. Chem. Soc. **91** , 3061 (1969).
- c) D.T. Longone und D.M. Stehouwer, Tetrahedron Lett. **1970** , 1017.
- d) D.T. Longone und D.M. Stehouwer, J. Amer. Chem. Soc. **93** , 5128 (1971).

- e) Zusammenfassung über therm. Additionen von Mehrfachbindungen an gespannte Ringsysteme :
P.G. Gassman, Acc. Chem. Res. **4** ,128 (1971).
- 24 a) E. Haselbach und W. Eberbach, Helv. Chim. Acta **56** ,1945 (1973).
- b) H. Prinzbach und D. Hunkler, Chem. Ber. **106** ,1804 (1973).
- 25 a) H.-D. Martin, S. Kagabu und H.-J. Schiwiek, Tetrahedron Lett. **1975**,3311.
- b) R.D. Miller und D.L. Dolce, Tetrahedron Lett. **1976** ,1059.
- 26 a) H. Schmidt, A. Schweig. B.M. Trost, H.B. Neubold und P.H. Scudder, J. Amer. Chem. Soc. **96** ,622 (1974).
- b) E.L. Allred und A.L. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. **93** ,1300 (1971).
- 27) B.M. Trost und R.M. Cory, J. Amer. Chem. Soc. **93** ,5573(1971).
- 28 a) T.J. Katz und N. Acton, J. Amer. Chem. Soc. **95** ,2738 (1973).
- b) R.M. Moriarty, J. Org. Chem. **28** ,2385 (1963).
- 29) H.E. Zimmermann, R.J. Boettcher, N.E. Buehler, G.E. Keck und M.G. Steinmetz, J. Amer. Chem. Soc. **98** ,7680 (1976).
- 30 a) H. Prinzbach und D. Hunkler, Angew. Chem. **79** ,232 (1967).
- b) E. Wiskott und P.v.R. Schleyer, Angew. Chem. **79** ,680 (1967).
- c) R.M. Coates und J.L. Kirkpatrick, J. Amer. Chem. Soc. **90** ,4162 (1968).
- d) P.v.R. Schleyer und R.E. Leone, J. Amer. Chem. Soc. **90** ,4164 (1968).
- 31) G. Bieri, E. Heilbronner, T. Kobayashi, A. Schmelzer, M.J. Goldstein, R.S. Leight und M.S. Lipton, Helv. Chim. Acta **59**,2657 (1976). (zit. Lit.)
- 32 a) G. Kaupp, Liebigs Ann. Chem. **1973**,844. (zit. Lit.)
- b) H.-G. Schmidt, Dissertation Universität Freiburg, 1975.
- 33 a) M.J. Goldstein, S. Natowsky, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv. Chim. Acta **56**,294 (1973).
- b) E. Heilbronner und A. Schmelzer, Helv. Chim. Acta **58**,936 (1975).
- 34 a) G. Ahlgreen, Tetrahedron Lett. **1974**,989.
- b) C.R. Brundle, M.B. Robin, N.A. Kuebler und H. Basch, J. Amer. Chem. Soc. **94** ,1451 (1972).
- c) C.R. Brundle, M.B. Robin und N.A. Kuebler, J. Amer. Chem Soc. **94** ,1466 (1972).
- 35) L.F. Pelosi und W.T. Miller, J. Amer. Chem. Soc. **98** ,4311 (1976).

- 36) R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman und H.-D. Martin, Chem. Ber. **106** ,28 (1973).
- 37 a) H. Iwamura, H. Kihara, K. Morio und T.L. Kunii, Bull. Chem. Soc. Jap. **46** ,3248 (1973).
- b) H. Iwamura, K. Morio und H. Kihara, Chem. Lett. **1973** ,457.
- 38) W. Schmid und B.T. Wilkins, Tetrahedron **28** ,5649 (1972).
- 39 a) L. Salem, Chem. Brit. **5** ,449 (1969).
- b) R. Hoffmann und R.B. Davidson, J. Amer. Chem. Soc. **93** ,5699 (1971).
- c) W.L. Jorgensen und W.T. Borden, J. Amer. Chem. Soc. **95** , 6649 (1973).
- d) W.L. Jorgensen und W.T. Borden, Tetrahedron Lett. **1975** ,223.
- 40) H.-D. Martin, S. Kagabu und R. Schwesinger, Chem. Ber. **107** , 3130 (1974).
- 41 a) R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39** ,1397 (1963).
- b) J.A. Pople und G.H. Segal, J. Chem. Phys. **44** ,3289 (1966).
- 42 a) S. Masamune, H. Cuts und M.G. Hogben, Tetrahedron Lett. **1966** ,1017.
- b) C.M. Anderson, J.B. Bremner, I.W. Mc Cay und R.N. Warrenner, Tetrahedron Lett. **1968** ,1255 .
- c) R.D. Miller und D.L. Dolce, Tetrahedron Lett. **1972** ,4541.
- d) R.D. Miller, D.L. Dolce und V.Y. Merritt, J. Org. Chem. **41** ,1221 (1976).
- e) W.Eberbach und M. Perroud-Argüelles, Chem. Ber. **105** ,3078 (1972).
- f) J.C. Barborak und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. **89** ,3080 (1967).
- g) L.A. Paquette und J.C. Stowell, J. Amer. Chem. Soc. **92** , 2584 (1970).
- 43) P. Courtot, R. Rumin und J.-Y. Salaün, Pure & Applied Chem. **49** ,317 (1977).
- 44 a) A.A. Dza Kapsu, S.E.V. Philipps, J.R. Scheffer und J. Trotter, J. Amer. Chem. Soc. **98** ,6049 (1976).
- b) J.R. Scheffer, B.M. Jennings und J.P. Louwerens, J. Amer. Chem. Soc. **98** , 7040 (1976).
- 45 a) L. Addadi, M.D. Cohen und M. Lahav, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 471 (1975).
- b) M.D. Cohen, Angew. Chem. **87** ,439 (1975).

- c) M.D. Cohen und B.S. Green, Chem. Britain **9**, 490 (1973).
- d) G.M.J. Schmidt, Pure & Applied Chem. **27**, 647 (1971).
- e) G.M.J. Schmidt in "Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule" Interscience, New York, N.Y. 1967, S. 227.
- 46 a) R.J. Sundberg und R.L. Parton, Tetrahedron Lett. **1976**, 1163.
- b) J.M. Hornbach, G.S. Proehl und I.J. Starner, J. Org. Chem. **40**, 1077 (1975).
- 47) Ch.H. DePuy und O.L. Chapman, Molekülreaktionen und Photochemie, S. 48, Verlag Chemie, Weinheim 1977.
- 48) L. Salem, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 543 (1968).
- 49) B. Albert, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1977.
- 50 a) S.B. Soloway, A.M. Damiana, J.W. Sims, H. Bluestone und R. E. Lidov, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5377 (1960).
- b) H. Bluestone, USP 2717851 (1955).
- 51 a) P. Bruck, D. Thompson und S. Winstein, Chem. Ind. (London) **1960**, 405.
- b) P.G. Gassman und P.G. Pape, J. Org. Chem. **29**, 160 (1964).
- 52 a) M.C. Hoff, K.W. Greenlee und C.E. Boord, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3329 (1951).
- b) M.E. Jung und J.P. Hudspeth, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 5508 (1977).
- 53 a) D. Wendisch in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), X. Aufl., Bd. IV/3, S. 98, Thieme Verlag, Stuttgart 1971.
- b) E. Müller, H. Kessler und H. Suhr, Tetrahedron Lett. **1965**, 423.
- c) E. Müller und H. Kessler, Tetrahedron Lett. **1968**, 3037.
- d) H.E. Simmons und R.D. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1337 (1964).
- f) H.E. Simmons, E.P. Blanchard und R.D. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1347 (1964).
- g) K. Kitahouoki, K. Sakurawi, K. Tori und M. Ueyama, Tetrahedron Lett. **1976**, 263.
- 54 a) R.C. DeSelms und C.M. Combs, J. Org. Chem. **28**, 2206 (1963).
- b) E. Bergman, J. Org. Chem. **28**, 2210 (1963).
- c) W.R. Moore, W.R. Moser und J.E. LaPrade, J. Org. Chem. **28**, 2200 (1963).
- 55) C.W. Jefford, J. Mareda, J.-C.E. Gehret, n'Tanda Kabengele, W.D. Graham und U. Burger, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 2585 (1976).

- 56) C.W. Jefford und W. Broeckx, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 1479 (1971).
- 57 a) T.H. Regan und J.B. Miller, *J. Org. Chem.* **32**, 2789 (1967) und zit. Lit.
- b) S. Winstein, P. Carter, F.A.L. Auet und A.J.R. Bourn, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 5247 (1965).
- c) F.A.L. Auet, A.J.R. Bourn, P. Carter und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 5249 (1965).
- d) F.A.L. Auet und A.J.R. Bourn, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 5250 (1965).
- 58) O. Ermer, *Angew. Chem.* **89**, 833 (1977).
- 59 a) J. Haywood-Farmer, R.E. Pincock und J.I. Wells, *Tetrahedron* **22**, 2007 (1966).
- b) S.C. Clarke, K.J. Frayne und B.L. Johnson, *Tetrahedron*, **25**, 1265 (1969).
- 60 a) D. Stusche, Dissertation Universität Freiburg 1972.
- b) J. Markert, Dissertation Universität Freiburg 1974.
- c) Literaturzitat 74
- 61) A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3835.
- 62 a) H. Prinzbach und D. Stusche, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 755 (1971).
- b) A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner, *Angew. Chem.* **83**, 409 (1971).
- 63) W. Spielmann, H.-H. Fick, L.-U. Meyer und A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4057.
- 64 a) E. Heilbronner, *Isr. J. Chem.* **10**, 143 (1972).
- b) P. Bischof, Dissertation Universität Basel 1971.
- 65) A.C. Mac Donald und J. Trotter, *Acta Crystallogr. Copenhagen*, **18**, 243 (1965).
- 66) C.H.L. Kennard, University of Queensland, St. Lucia, Brisbane, Persönliche Mitteilung.
- 67 a) M.J. Zabik, R.D. Schnetz, W.L. Burton und B.E. Pape, *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 308 (1971).
- b) J.D. Rosen und D.J. Sutherland, *Environ. Contam. Toxicol.*, **2**, 1 (1967).
- c) E.T. Mc Bee und W.L. Burton, *J. Org. Chem.* **37**, 1056 (1972).
- 68) J.W. Ap Simon, K. Yamasaki, A. Fruchier und A.S.Y. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3677.

- 69) J.M. Brown, J. Chem. Soc. (B), **1969**, 868.
- 70) W. Eberbach, Dissertation Universität Freiburg, 1966.
- 71) D. Bosse und A. de Meijere, Chem. Ber. **111**, 2223 (1978).
- 72) H. Prinzbach, G. Sedelmeier und H.-D. Martin, Angew. Chem. **89**, 111 (1977).
- 73 a) R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1475 (1968).
- b) D.T. Clark und G. Smale, Tetrahedron Lett. **1968**, 3673.
- 74) H.-D. Martin, Dissertation Universität Freiburg 1969 und zit. Lit.
- 75 a) P.v.R. Schleyer und E. Wiskott, Angew. Chem. **79**, 680 (1967) und zit. Lit.
- b) S.C. Clarke und B.L. Johnson, Tetrahedron **24**, 5067 (1968) und zit. Lit.
- 76) R. Bloch und M. Bortolussi, Tetrahedron Lett. **1976**, 309.
- 77 a) H. Prinzbach und E. Druckrey, Tetrahedron Lett. **1968**, 4285.
- b) Literaturzitat 53 c
- 78) A.T. Balaban und D. Farasin, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1958 (1967).
- 79) R. Hoffmann, zitiert in 77 a.
- 80 a) D.B. Chesnut, S. Ferguson, L.D. Smith und N.A. Porter, Tetrahedron Lett. **1972**, 3713.
- b) R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907.
- c) R. Hoffmann und W.D. Stohrer, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6941 (1971).
- d) H. Günther, Tetrahedron Lett. **1970**, 5173.
- e) J.E. Baldwin, A.H. Andrist und R.K. Pinschmidt, Jr. Acc. Chem. Res. **5**, 402 (1972).
- 81) D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker und C.R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London 1970.
- 82) T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934).
- 83) R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. **4**, 1 (1971).
- 84) R. Gleiter, Angew. Chem. **86**, 770 (1974).
- 85) E. Le Goff und S. Oka, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5665 (1969).
- 86) H.-D. Martin und R. Schwesinger, Chem. Ber. **107**, 3143 (1974).
- 87 a) D.J. Cram und J.M. Cram, Acc. Chem. Res. **4**, 204, (1971).
- b) F. Vögtle und P. Neumann, Synthesis **1973**, 85.
- c) F. Vögtle und P. Neumann, Fortschr. Chem. Forsch. **48**, 67 (1974).

- d) F. Vögtle und P. Neumann, *Angew. Chem.* **84**,75 (1972).
- e) H. Hopf, *Chemie i. u. Zeit*, **10**,114 (1976).
- f) B.H. Smith : "Bridged aromatic Compounds" Academic Press, New York 1964.
- g) F. Vögtle, *Chimia* **26**,64 (1972).
- h) S. Misumi, *Kagaku no Ryoiki*, **28**,927 (1974).
- i) Y. Sakata, *Kagaku no Ryoiki*, **28**,947 (1974).
- j) S. Misumi und T. Otsubo, *Acc. Chem. Res.*, **11**,251 (1978).
- 88 a) P.M. Keehn und J.G. O'Connor, *Tetrahedron Lett.* **1977**,3711.
- b) R. Näder und A. de Meijere, *Angew. Chem.* **88**,153 (1976).
- c) H. Horita, T. Otsubo, Y. Sakata und S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1976**,3899.
- 89 a) W. Rebafka und H.A. Staab, *Angew. Chem.* **85**,831 (1973).
- b) W. Rebafka und H.A. Staab, *Angew. Chem.* **86**,234 (1974).
- 90) H.A. Staab, U. Zapf und A. Gurke, *Angew. Chem.* **89**,841 (1977).
- 91) W. Gilb, K. Menke und H. Hopf, *Angew. Chem.* **89**,177 (1977).
- 92) Y. Sekine, M. Brown und V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* **101**,3126 (1979).
- 93 a) P.J. Wagner und G.S. Hammond, *Advan. Photochem.* **5**,21 (1968).
- b) E.E. Van Tamelen, S.P. Pappas und K.L. Kirk, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**,6092 (1971).
- 94 a) H.A. Staab und C.P. Herz, *Angew. Chem.* **89**,839 (1977).
- b) H.A. Staab und V. Schwendemann, *Angew. Chem.* **90**,805 (1978).
- 95 a) R.H. Mitchell und V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**,1547 (1974).
- b) R.H. Mitchell und V. Boekelheide, *Tetrahedron Lett.* **1970**,1197.
R.H. Mitchell und V. Boekelheide, *JCS Chem. Commun.* **1970**,1555.
R.H. Mitchell und V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**,3510 (1970).
- 96 a) J.M. Mc Bride, P.M. Keehn und H.H. Wasserman, *Tetrahedron Lett.* **1969**,4147.
- b) H.H. Wasserman und P.M. Keehn, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**,2374 (1969).
- c) J.H. Golden, *J. Chem. Soc.* **1961**,3741.
- d) T. Toyoda, I. Otsubo, T. Otsubo, Y. Sakata und S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1972**,1731.

- 97) S.J. Cristol und D.C. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1479 (1967).
- 98) J.S. Newcomer und E.T. Mc Bee, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 946 (1949).
- 99) H.E. Zimmermann, G.L. Grunewald und R.M. Paufler, Org. Syn. **46**, 101 (1966).
- 100) R.M. Carlson und R.K. Hill, Org. Syn. **50**, 24 (1970).
- 101) H.E. Ungnade und E.T. Mc Bee, Chem. Rev. **58**, 249 (1958).
- 102 a) J.-P. Brugel, Ph. Ducos, O. Gringore und F. Rouessac, Bull. Soc. Chim. France, **1972**, 4371.
- b) E. Vogel und E.-G. Wyes, Chem. Ber. **98**, 3680 (1965).
- 103 a) P.E. Eaton und R.A. Hudson, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2769 (1965).
- b) Literaturzitat 42 f
- 104) K. Mackenzie, J. Chem. Soc. **1965**, 4646.
- 105) W.S. Wilson und R.N. Warrener, Tetrahedron Lett. **1970**, 5203.
- 106) C. Elschenbroich, R. Mückel und U. Zenneck, Angew. Chem. **90**, 560 (1978).
- 107 a) R.G. Harvey und P.P. Fu, Chem. Rev. **78**, 317 (1978).
- b) L.M. Jackman, Adv. Org. Chem., Methods and Results **2**, 329 (1960).
- 108) A.R. Rye und D. Wege, Aust. J. Chem. **27**, 1943 (1974).
- 109) W.M. Macintyre und A.H. Tench, J. Org. Chem. **1973**, 130 (1973).
- 110 a) H. Irngartinger, Chem. Ber. **108**, 1017 (1975).
- b) H.A. Staab, F. Graf, K. Doerner und A. Nissen, Chem. Ber. **104**, 1159 (1971).
- 111 a) E. Haselbach und M. Rossi, Helv. Chim. Acta **59**, 278 (1976).
- b) L.N. Domelsmith, P.D. Mollere, K.N. Houk, R.C. Hahn und R.P. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 2959 (1978).
- c) C. Santiago, E.J. Mc Alduff, K.N. Houk, R.A. Snow und L.A. Paquette, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 6149 (1978).
- 112) M. Klessinger, Angew. Chem. **84**, 544 (1972).
- 113) F. Brogli, E. Giovanni, E. Heilbronner und R. Schurter, Chem. Ber. **106**, 961 (1973).
- 114) H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin und R. Gleiter, Angew. Chem. **90**, 297 (1978).
- 115) M.W. Tausch, M. Elian, A. Bucar und E. Ciovanescu, Chem. Ber. **110**, 1744 (1977).

- 116 a) G.R. Ziegler und G.S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. **90** , 513 (1968).
- b) G. Kaupp, J. Perreten, R. Leute und H. Prinzbach, Chem. Ber. **103** ,2288 (1970).
- c) D. Bryce-Smith, Pure & Applied Chem. **16** ,47 (1968).
- d) J.G. Atkinson, D.E. Ayer, G. Büchi und E.W. Robb, J. Amer. Chem. Soc. **85** ,2257 (1963).
- e) J.R. Edman, J. Amer. Chem. Soc. **91** ,7103 (1969).
- 117) H.E. Zimmermann, R.S. Givens und R.M. Pagui, J. Amer. Chem. Soc. **90** ,6096 (1968).
- 118) B.F. Plummer, D.M. Chihal, D.D. D'Orsogna und B.D. Blenkarn, J. Org. Chem. **42** ,4092 (1977).
- 119 a) A.S. Kushner, Tetrahedron Lett. **1971** ,3275.
- b) N. Filipescu und J. Menter, J. Chem. Soc. (B). **1969** ,616.
- 120) G. Jones, II, und B.R. Ramachandran, J. Org. Chem. **41** ,798 (1976).
- 121) S. Kagabu, Dissertation Universität Freiburg, 1975, S. 100.
- 122 a) G. Kaupp, Angew. Chem. **90** ,161 (1978).
- b) G. Maier, Valenzisomerisierungen, Chem. Taschenbücher 17, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- c) W.R. Roth und B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. **685** ,56 (1965).
- d) S. Masamune, M. Suda, H. Ona und L.M. Leichter, J.C.S. Chem. Commun. **1972** ,1268.
- e) Man vergleiche dagegen:
G. Schröder und J.F.M. Oth, Tetrahedron Lett. **1966** ,4083.
- 123) P. Datta, T.D. Goldfarb und R.S. Boikess, J. Amer. Chem. Soc. **91** ,5429 (1969).
- 124 a) B.T. Gillis und P.E. Beck, J. Org. Chem. **27** ,1947 (1962).
28 ,3177 (1963).
- b) B. Franzus und J.H. Surridge, J. Org. Chem. **28** ,1951 (1962).
- c) B. Franzus, J. Org. Chem. **28** ,2954 (1963).
- d) W.A. Thaler und B. Franzus, J. Org. Chem. **29** ,2226 (1964).
- e) Man vergleiche dagegen:
R. Askani, Chem. Ber. **98** ,2551 (1965).
- 125 a) E. Vogel, W. Grimme und E. Dinné, Tetrahedron Lett. **1965** , 391.
- b) D.S. Glass, J.W.H. Watthey und S. Winstein, Tetrahedron Lett. **1965** ,377.
- 126 a) R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81** ,797 (1969).

- b) H.H. Wassermann und P.M. Keehn, *Tetrahedron Lett.* **1969** , 3227.
- 127 a) A.S. Kende, *J. Amer. Chem. Soc.* **88** ,5026 (1966).
- b) A.S. Kende und J.E. Lancaster, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** , 5283 (1967).
- c) L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** ,553 (1968).
- 128 a) D. Bryce-Smith, *J.C.S. Chem. Commun.* **1969** ,806.
- b) R. Hoffmann und R.B. Woodward, *Acc. Chem. Res.* **1** ,17 (1968).
- 129) N.L. Goldman und R.A. Ruden, *Tetrahedron Lett.* **1968** ,3951.
- 130) siehe Literaturzitat 10 d.
- 131) O. Diels und W. Friedrichsen, *Liebigs Ann. Chem.* **513** ,145 (1934).
- 132 a) N.J. Turro, M. Tobin, L. Friedman und J.B. Hamilton, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** ,516 (1969).
- b) T.D. Walsh, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** ,515 (1969).
- 133) G. Kaupp, persönliche Mitteilung.
- 134 a) R. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.* **77** ,811 (1952).
- 72** ,600 (1950).
- b) R. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **56** ,801 (1952).
- 135) H.A. Staab, persönliche Mitteilung.
- 136 a) J. M. Murrell, "Elektronenspektren organischer Moleküle", B·I - Hochschultaschenbücher, Mannheim
- b) V. Henri und L. Pickett, *J. Chem. Phys.* **7** ,439 (1939).
- 137) E. Osawa, K. Aigami und Y. Inamoto, *Tetrahedron* **34** ,509 (1978).
- 138) D.N. Butler, I. Gupta und S.C. Nyberg, persönliche Mitteilung.
- 139 a) R. Filler und E.W. Choe, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** ,1862 (1969).
- b) Zur Übersicht über fluorierte Ringsysteme siehe:
J. Mettille und D.J. Burton, *Fluorine Chem. Rev.* , **1** ,315 (1967).
- 140) D.N. Butler und I. Gupta, *Can. J. Chem.* **56** ,80 (1978).
- 141) T. Nakazawa und I. Murata, *J. Amer. Chem. Soc.* **99** ,1996 (1977).
- 142) P. Binger und U. Schuchardt, *Angew. Chem.* **89** ,254 (1977).
- 143) D.I. Rawson, B.K. Carpenter und H.M.R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **101** ,1786 (1979) und zit. Lit.

- 144) E. Vogel, W. Klug und A. Breuer, Org. Syn. Bd. **54**, S. 11 (1972).
- 145) W.G. Dauben, Tetrahedron Lett. **1973**, 3711.
- 146) Literaturzitat 14 b
- 147) H. Wollweber, "Die Diels-Alder-Reaktion", Thieme Verlag, Stuttgart 1972.
- 148 a) W. Friedrichsen und H. von Wallis, Tetrahedron **34**, 2509 (1978).
- b) G. Seitz, T. Kämpchen und W. Overhen, Arch. Pharm. (Weinheim), **311**, 786 (1978).
- c) M.G. Barlow, R.N. Hazeldine und J.A. Pickett, J. Chem. Soc. Perkin Trans I, **1978**, 378.
- 149 a) M. Avram, I.G. Dinulescu, E. Marica und C.D. Nenitzescu, Chem. Ber. **95**, 2248 (1962).
- b) M. Avram, G.A. Bedford und A.R. Katritzky, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **82**, 1053 (1963).
- c) J. Sauer, A. Mielert, D. Lang und D. Peter, Chem. Ber. **98**, 1435 (1965).
- 150) siehe Literaturzitate 31, 33 a, 33 b, 38, 64 a, 64 b.
- 151 a) G. Dallinga und L.H. Toneman, J. Mol. Struct. **1**, 11 (1967 - 1968).
- b) W. auf der Heyde und W. Lüttke, Chem. Ber. **111**, 2384 (1978).
- c) P.W. Rabideau, Acc. Chem. Res. **11**, 141 (1978) und dortige zit. Lit.
- 152 a) D.N.J. White und M.J. Bovill, J. Chem. Soc. Perkin II, **1977**, 1610.
- b) F.A.L. Auet und L. Kozerski, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3407 (1973).
- 153 a) R. Hoffmann, E. Heilbronner und R. Gleiter, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 706 (1970).
- b) C. Batich, P. Bischof und E. Heilbronner, J. Electron. Spectrosc. **1**, 333 (1972/73).
- 154) C.W. Doecke, G. Klein und L.A. Paquette, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 1596 (1978).
- 155 a) G.R. Underwood und B. Ramamoorthy, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 12.
- b) G.R. Underwood und B. Ramamoorthy, Tetrahedron Lett. **1970**, 4125.
- 156 a) J.S. Mc Kennis, L. Brener, J.S. Ward und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4957 (1971).

- b) L.A. Paquette, R.F. Davis und D.R. James, *Tetrahedron Lett.***1971** ,1615.
- 157) Erratum: G.R. Underwood und B. Ramamoorthy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.***1971** ,600.
- 158)a) P.E. Eaton, L. Cassar, R.A. Hudson und D.R. Hwang, *J. Org. Chem.* **41** ,1445 (1976).
- b) E.C. Smith und J.C. Barborak, *J. Org. Chem.* **41** ,1433 (1976).
- c) A.P. Marchand, T.-C. Chou, J.D. Ekstrand und D. van der Helm, *J. Org. Chem.* **41** ,1438 (1976).
- 159 a) W. Eberbach, *Chem. Ber.* **107** ,3287 (1974).
- b) W. Eberbach und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **101** ,4066 (1968).
- 160) H. Günther, "NMR-Spektroskopie", S. 91, Thieme Verlag Stuttgart 1973.
- 161) E.W. Garbisch, Jr., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.***1968** , 332.
- 162) L.A. Paquette, D.R. James und G. Klein, *J. Org. Chem.* **43** , 1287 (1978).
- 163 a) R. Hoffmann und R.B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.***47** ,395 (1965).
- b) R. Hoffmann und R.B. Woodward, *Acc. Chem. Res.* **1** ,17 (1968).
- c) C.H. De Puy, *Acc. Chem. Res.* **1** ,33 (1968).
- d) Literaturzitat 126 a
- 164 a) W.L. Jorgensen, *J. Amer. Chem. Soc.***95** ,3082 (1975).
- b) P.Th. van Duijnen, P. van der Ploeg, H. Hogeveen und W.F.J. Hurdeman, *Tetrahedron Lett.***1975** ,573.
- c) Literaturzitate 39 c, 39 d.
- 165) E. Osawa, K. Aigami und Y. Inamoto, *J. Org. Chem.***42** ,2621 (1977).
- 166 a) R. Stober und H. Musso, *Angew. Chem.* **89** ,430 (1977).
- b) G. Gröger und H. Musso, *Angew. Chem.* **88** ,415 (1976).
- 167 a) E. Osawa, P.v.R. Schleyer, L.W.K. Chang und V.V. Kane, *Tetrahedron Lett.***1974** ,4189.
- b) B. Deppisch, H. Guth, H. Musso und E. Osawa, *Chem. Ber.* **109** ,2956 (1976).
- 168) L.A. Paquette, G. Klein und Ch.W. Doecke, *J. Amer. Chem. Soc.* **100** ,1595 (1978).
- 169) G.J. Kent, S.A. Godleski, E. Osawa und P.v.R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **42** ,3852 (1977).
- 170 a) E.J. Corey, W.L. Mock und D.J. Pasto, *Tetrahedron Lett.* **1969** ,347.

- b) S. Hinig, H.-R. Müller und W. Thier, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 353.
- c) E.E. van Tamelen, R.S. Dewey und R.J. Timmons, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3725 (1961).
- d) R.S. Dewey und E.E. van Tamelen, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3729 (1961).
- 171 a) J. Meinwald, S.S. Labana und M.S. Chadha, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 582 (1963).
- b) J.T. Lumb und G.H. Whitham, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1189.
- c) J. Meinwald, S.S. Labana, L.L. Labana und G.H. Wahl, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1789.
- d) J.E. Franz, M. Dietrich und A. Henshall, *Chem. Ind. (London)*, **1966**, 1177.
- 172) E.E. van Tamelen und D. Carty, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 3922 (1967).
- 173 a) L.A. Paquette und G.R. Krow, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2139.
- b) H.N. Junker, W. Schäfer und H. Niedenbrück, *Chem. Ber.* **100**, 2508 (1967).
- 174) G. Klein und L.A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2419.
- 175 a) H. Prinzbach und M. Klaus, *Angew. Chem.* **81**, 289 (1969).
- b) M. Klaus, Dissertation Universität Freiburg 1969.
- 176) E. Lippert und H. Prigge, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **67**, 415 (1963).
- 177) D.R. Paulson, A.S. Murray und E.J. Fornoret, *J. Org. Chem.* **43**, 2010 (1978).
- 178 a) J.E. Franz und C. Osuch, *Chem. Ind. (London)* **1964**, 2058.
- b) A.C. Oehlschläger und L.H. Zalkow, *J. Org. Chem.* **30**, 4205 (1965). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 70.
- c) A.G. Anastassiou, *J. Org. Chem.* **31**, 1131 (1966).
- d) R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J.M. Vernon, *Chem. Ber.* **98**, 3992 (1965).
- e) D.N. Reinuodt und C.G. Kouwenhoven, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2163.
- f) M. Klaus und H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **83**, 292 (1971).
- g) B. Halton und A.D. Woolhouse, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4877.
- h) B. Halton und A.D. Woolhouse, *Aust. J. Chem.* **26**, 619 (1973).
- 179) J.A. Deyrup und M.F. Betkouski, *J. Org. Chem.* **40**, 284 (1975).

- 180 a) M.T. Reetz, *Tetrahedron* **29**, 2189 (1973) und zit. Lit.
b) M.T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.* **16**, 33 (1977) und zit. Lit.
- 181 a) W.N. Lipscomb, "The Boran Hydrides", W.A. Benjamin, New York (1963).
b) H.C. Brown, E. Negishi und P.L. Barke, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6649 (1970).
- 182) T. Sorensen, Persönliche Mitteilung, Juni 1979
- 183) I.A. Akhtar, G.I. Fray und J.M. Jarrow, *J. Chem. Soc. C.* **1968**, 812.
- 184) G. Klein und L.A. Paquette, *J. Org. Chem.* **43**, 1293 (1978).
- 185) G. Sedelmeier, H. Prinzbach und H.-D. Martin, *Chimia* **33**, 329 (1979).
- 186) R.C. Cookson, E. Crundwell, R.R. Hill und J. Hudec, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3062.
- 187 a) G. Klopman und R.F. Hudson, *Thoer. Chim. Acta* **8**, 165 (1967).
b) R.F. Hudson und G. Klopman, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1103.
c) G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 223 (1968).
- 188) R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **45**, 581, 643 (1968).
- 189) K. Fukui und H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **41**, 1989 (1968).
- 190) L. Salem, *Chem. Phys. Letters* **3**, 99 (1969).
- 191) I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Wiley-Interscience 1978, S. 27 ff.
- 192) N.T. Anh, "Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung", Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 193) A.P. Marchand und T.-Ch. Chou, *Tetrahedron* **31**, 2655 (1975).
- 194) H. Stone und H. Schechter, "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV, 323 (1963).
- 195) J. Dekker, J.J. Dekker, L. Fourie und G.L. Wenteler, *J. South Afr. Chem. Inst.* **28**, 321 (1975).
- 196) T. Sasaki, S. Eguchi, T. Kiriya und O. Hiroaki, *Tetrahedron* **30**, 2707 (1974).
- 197) J.P. Snyder, M.L. Heyman und E.N. Suci, *J. Org. Chem.* **40**, 1395 (1975).
- 198) P.E. Eaton und U.R. Chakraborty, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 3634 (1978).
- 199 a) E. Vogel und H. Günther, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967).

- b) R. Schubart, Dissertation, Universität Köln, 1967.
- c) E. Vogel, R. Schubart und W.A. Böll, Angew. Chem. **76** , 535 (1964), Chem. Engng. News **42**, 40 (1964).
- 200 a) H. Takeshita, H. Mametsuka und A. Mori, Chemistry Letters **1976**, 881.
- b) H. Takeshita, A. Mori und H. Mametsuka, Chemistry Letters **1976**, 445.
- 201) S. Takamuku und S. Sakurai, J. Phys. Chem. **73** , 1171 (1969).
- 202 a) N.C. Yang, C.V. Neywick und K. Srinivasachar, Tetrahedron Lett. **1975** , 4313.
- b) N.C. Yang und J. Libman, J. Amer. Chem. Soc. **94** , 9228 (1972).
- 203 a) T. Teitei, D. Wells und W.H.F. Sasse, Austr. J. Chem. **29** , 1783 (1976).
- b) P.J. Collins, G. Sugowdz, T. Teitei, D. Wells und W.H.F. Sasse, Austr. J. Chem. **27** , 227 (1974).
- c) T. Teitei, D. Wells und W.H.F. Sasse, Tetrahedron Lett. **1974**, 367.
- d) P.J. Collins, D.B. Roberts, G. Sugowdz, D. Wells und W.H.F. Sasse, Tetrahedron Lett. **1972** , 321.
- e) T.W. Mattingly, Jr., J.E. Lancaster und A. Zweig, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1971** , 595.
- 204) R. Aumann, Angew. Chem. **88** , 375 (1976).
- 205) U. Erhardt und J. Daub, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974** , 83.
- 206 a) G. Zon und L.A. Paquette, J. Amer. Chem. Soc. **96** , 5478 (1974).
- b) L.A. Paquette, Acc. Chem. Res. **4** , 280 (1971).
- 207 a) R. Noyori, M. Yamakawa und H. Takaya, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 1471 (1976) und zit. Lit.
- b) L.A. Paquette und J.C. Stowell, J. Amer. Chem. Soc. **92** , 2584 (1970).
- c) W.G. Dauben, M. Buzzolini, C.H. Schallhorn und D.L. Whalen, Tetrahedron Lett. **1970**, 787.
- d) R. Askani, Tetrahedron Lett. **1970**, 3349.
- 208) P.E. Eaton und T. Cole, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **86** , 962, 3157 (1964).
- 209) N.J. Turro, K.-Ch. Liu, W. Cherry, J.-M. Liu und B. Jacobson, Tetrahedron Lett. **1978** , 555.

- 210) E. Wenkert und J.E. Yoder, J. Org. Chem. **35**, 2986 (1970).
- 211 a) L.A. Paquette, R.A. Snow, J.L. Muthard und T. Cynkowski, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 1600 (1978).
- b) G.C. Christoph, J.L. Muthard, L.A. Paquette, M.C. Böhm und R. Gleiter, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 7782 (1978).
- 212) W.T. Borden und T. Ravindranathan, J. Org. Chem. **36**, 4125 (1971).
- 213 a) R. Gleiter, R. Bartetzko, P. Hofmann und H.-D. Scharf, Angew. Chem. **89**, 414 (1977).
- b) R. Bartetzko, R. Gleiter, J.L. Muthard und L.A. Paquette, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 5589 (1978).
- c) D. Dougherty, P. Brint und S.P. Mc Glynn, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 5597 (1978).
- 214 a) W. Ammann und C. Ganter, Helv. Chim. Acta **60**, 1924 (1977).
- b) R.A. Pfund und C. Ganter, Helv. Chim. Acta **62**, 230 (1979).
- 215) C.A. Grob und H. Katayama, Helv. Chim. Acta **60**, 1890 (1977).
- 216 a) A. de Meijere, O. Schallner und C. Weitemeyer, Tetrahedron Lett. **1973**, 3483.
- b) P.K. Freeman und D.M. Balls, J. Org. Chem. **32**, 2354 (1967).
- 217) G.H. Posner und D.Z. Rogers, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 8208 (1977).
- 218) L.A. Paquette und M.J. Carmody, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 8175 (1976).
- 219) R.K. Bly und R.S. Bly, J. Org. Chem. **31**, 1577 (1966).
- 220) C. Kowala, G. Sugowdz, W.H.F. Sasse und J.A. Wunderlich, Tetrahedron Lett. **1972**, 4721.
- 221) siehe Literaturzitate 64, 83 und 84.
- 222) R. Hoffmann, A. Imamura und W.J. Hehre, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1499 (1968).
- 223) Fußnote 18 in Literaturzitat 40.
- 224) H.-D. Martin und P. Pföhler, Angew. Chem. **90**, 901 (1978).
- 225 a) R. Gleiter, E. Heilbronner, L.A. Paquette, G.L. Thompson und R.E. Wingard, Tetrahedron **29**, 565 (1973).
- b) D. Dougherty, J.J. Bloomfield, G.R. Newkome, J.F. Arnett und S.P. Mc Glynn, J. Phys. Chem. **80**, 2212 (1976).
- 226) D. Valentine, N.J. Turro, Jr., und G.S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5202 (1964).
- 227 a) E. Baggiolini, E.G. Herzog, S. Iwasaki, R. Schorta und K. Schaffner, Helv. Chim. Acta **50**, 297 (1967).

- b) U. Klinsmann, J. Gauthier, K. Schaffner, M. Pasternak und B. Fuchs, *Helv. Chim. Acta* **55**, 2643 (1972).
- 228) D. Hunkler, Dissertation, Universität Freiburg 1969.
- 229 a) J.G. Kuderna, J.W. Sims, J.F. Wikstrom und S.B. Soloway, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 382 (1959).
- b) J.E. Baldwin und R.K. Pinschmidt, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5247 (1970).
- 230) E.T. Mc Bee, W.L. Dilling und H.P. Braendlin, *J. Org. Chem.* **27**, 2704 (1962).
- 231) G.N. Schrauzer und P. Glockner, *Chem. Ber.* **97**, 2451 (1964).
- 232) G.A. Russell, P.R. Whittle, R.G. Keske, G. Holland und C. Aubuchon, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1693 (1972).
- 233) K.W. Shen und N.A. Kuebler, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2145.
- 234) T. Mori, K.H. Yang, K. Kimoto und H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2419.
- 235) K.B. Wiberg, W.E. Pratt und W.F. Bailey, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 2297 (1977) und zit. Lit.
- 236 a) J.W. van Straten, I.J. Landheer, W.H. de Wolf und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4499 und zit. Lit.
- b) I.J. Landheer, W.H. de Wolf und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 349 und zit. Lit.
- 237 a) W. Mayer, Staatsexamensarbeit Universität Freiburg 1968.
- b) H. Prinzbach, M. Klaus und W. Mayer, *Angew. Chem.* **81**, 902 (1969).
- 238 a) A.T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.* **11**, 1097 (1966).
- b) A.T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.* **17**, 865 (1972).
- 239) W.L. Mock, C.M. Sprecher, R.F. Stewart und M.G. Northolf, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2015 (1972).
- 240 a) J.D. White, T. Furuta und M. Mc Camish, *Synth. Commun.*, **3**, 425 (1973).
- b) J.D. White und T. Furuta, *Synth. Commun.*, **3**, 459 (1973).
- 241) H. Günther, "NMR-Spektroskopie", Thieme Verlag Stuttgart, 1973, S. 97.
- 242) L.A. Paquette, M.J. Wyvratt, H.C. Berk und R.E. Moerck, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 5845 (1978).
- 243) J.A. Berson und R.F. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 3658 (1972).
- 244) M.A. Battiste und J.F. Timberlake, *J. Org. Chem.* **42**, 177 (1977).

- 245) T. Uyehara und Y. Kitahara, Chem. Ind. (London) **1971**, 354.
- 246) H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe und W. Faisst, Liebigs Ann. Chem. **698**, 34 (1966).
- 247 a) J.H. Van den Henden und A.S. Kende, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1965**, 384.
- b) A.S. Kende, P.T. Izzo und J.E. Lancaster, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5044 (1965).
- 248) T. Tsuji, H. Ishitobi und H. Tamida, Bull. Chem. Soc. (Japan) **44**, 2447 (1971).
- 249) G.O. Schenk, J. Kuhls und C.H. Krauch, Liebigs Ann. Chem. **693**, 20 (1966).
- 250) W. Jennings und B. Hill, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3199 (1970).
- 251 a) A.G. Yurchenko, A.T. Voroshchenko und F.N. Stepanov, Z. Org. Chim. **6**, 189 (1970).
- b) C.A. **72**, 89871 s (1970).
- c) R.G. Salomon und J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 1137 (1974).
- 252) F.D. Greene und K.E. Gilbert, J. Org. Chem. **40**, 1409 (1975).
- 253 a) E.L. Allred, J.C. Hinshaw und A.L. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3382 (1969).
- b) P. Singh, J. Org. Chem. **40**, 1405 (1975).
- c) siehe Literaturzitate 14 b und 229 a.
- 254) G.N. Fickes und Th.E. Metz, J. Org. Chem. **43**, 4057 (1978).
- 255 a) T.J. Katz und N. Acton, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2738 (1973).
- b) W. Schaefer, R. Criegee, R. Askani und H. Gruener, Angew. Chem. **79**, 54 (1967).
- c) D.M. Lemal und J.R. Lokensgard, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 5934 (1966).
- d) D.M. Lemal, J.V. Staros und V. Austel, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3373 (1969).
- e) I.E. Den Besten, L. Kaplan und K.E. Wilzbach, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5868 (1968).
- 256 a) siehe Literaturzitate 208 und 279.
- b) J.C. Barborak, L. Walts und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1328 (1966).
- c) Zur PE-Spektroskopie von Cuban:
P. Bischof, P.E. Eaton, R. Gleiter, E. Heilbronner, T.B. Jones, H. Musso, A. Schmelzer und R. Stober, Helv. Chim. Acta **61**, 547 (1978).

- d) Eine Übersicht über gespannte organische Moleküle gibt:
J.F. Liebman und A. Greenberg, Chem. Rev. **76**, 311 (1976).
- 257) J.T. Edward, P.G. Forrell und G.E. Langford, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 3075 (1976).
- 258) K.W. Shen, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3064 (1971).
- 259) Übersichtsartikel zur photochemischen N₂-Eliminierung sind erschienen in :
 - a) E.L. Allred und B.R. Beck, Tetrahedron Lett. **1974**, 437.
 - b) P.S. Engel und C. Steel, Acc. Chem. Res. **6**, 275 (1973).
 - c) H. Dürr und B. Ruge, Topics in Current Chemistry, **66**, 53 (1976).
 - d) H. Meier und K.P. Zeller, Angew. Chem. **89**, 876 (1977).
- 260) R.J. Stedman, L.S. Miller, L.D. Davis und J.R.E. Hoover, J. Org. Chem. **35**, 4169 (1970) und zit. Lit.
- 261 a) K. Mackenzie, Tetrahedron Lett. **1974**, 1203.
 - b) M.A. Battiste, J.F. Timberlake und H. Malkus, Tetrahedron Lett. **1976**, 2529.
 - c) L.T. Byrne, A.R. Rye und D. Wege, Aust. J. Chem. **27**, 1961 (1974).
- 262 a) P.R. Story und S.R. Fahrenholtz, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1270 (1964).
 - b) P.R. Story und S.R. Fahrenholtz, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1623 (1965).
 - c) R.W. Hoffmann und R. Hirsch, Liebigs Ann. Chem. **727**, 222 (1969).
 - d) E. Büldt und W. Friedrichsen, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1410.
- 263) K.B. Astin und K. Mackenzie, J. Chem. Soc. Perk. II. **1975**, 1004.
- 264) R. Sustmann, Tetrahedron Lett. **1971**, 2721.
- 265) R.K. Lustgarten und H.G. Ridey, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 6393 (1974).
- 266) G.W. Klumpp, A.H. Veefkind, W.L. DeGraff und F. Bickelhaupt, Liebigs Ann. Chem. **706**, 47 (1967).
- 267 a) M.N. Paddon-Row und R.N. Warrener, Tetrahedron Lett. **1972**, 1405.
 - b) I.W. McCay, M.N. Paddon-Row und R.N. Warrener, Tetrahedron Lett. **1972**, 1401.

- c) M.N. Paddon-Row, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1409.
- 268) E.J. Corey und J.W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.
- 269) R.J. Stedman und L.S. Miller, *J. Org. Chem.* **32**, 35 (1967).
- 270 a) "Einführung in die Photochemie", Autoren-Kollektiv, Deutscher Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1976, S. 239.
- b) H.-H. Vogel in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), *Photochemie I*, Bd. 4, Teil 5a, S. 90 ff., Thieme Verlag Stuttgart, 1975.
- 271 a) A. Bruylants et al, *Bull. Soc. Chim. belges* **61**, 366 (1952).
- b) H. Margritte und A. Bruylants, *Ind. Chim. belges* **22**, 547 (1957).
- 272) P.J. Chenier, *J. Chem. Educ.* **55**, 286 (1978).
- 273) W.G. Dauben und L.N. Reitman, *J. Org. Chem.* **40**, 841 (1975).
- 274) K.V. Scherer, Jr., R.S. Lunt und G.A. Ungefug, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1199.
- 275) J.S. Ward und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 262 (1971).
- 276) T. Fukunaga und R.A. Clement, *J. Org. Chem.* **42**, 270 (1977).
- 277 a) N.J. Turro, J. Ch. Dalton, K. Dawes, G. Farrington, R. Hautala, D. Morton, M. Niemczyk und N. Schore, *Acc. Chem. Res.* **5**, 92 (1972).
- b) R. Srinivasan in "Adv. in Photochemistry" **1**, 83 (1963).
- c) siehe Literaturzitate 270 a, S. 210 und zit. Lit.
- d) D.R. Morton und J.N. Turro in "Adv. in Photochemistry" **9**, 197 (1974).
- 278) T. Tezuka, Y. Yamashita und T. Mukai, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 6051 (1976).
- 279) C.G. Chin, H.W. Cuts und S. Masamune, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 880.
- 280 a) H.J. Dauben, Jr., H.J. Ringold, R.H. Wade, D.L. Pearson und A.G. Anderson, Jr., *Org. Syn. Coll. Vol* **4**, 221 (1963).
- b) C.D. Gutsche und H.E. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 109 (1955), *Org. Syn. Coll. Vol.* **4**, 780 (1963).
- 281 a) K.-I. Hirao, Y. Kajikawa und O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1791 und zit. Lit.
- b) H.-P. Schal, Dissertation, Universität Freiburg 1980.
- c) P. v. R. Schleyer, E. Funke und S.H. Liggero, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3965 (1969).
- d) siehe Literaturzitat 224 .

- 282) Privatmitteilung, Prof. Dr. H.-D. Martin, Universität Würzburg, 1979.
- 283) Pretsch, Clerc, Seibl, Simon "Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden", Springer Verlag, Berlin, 1976
- 284) Privatmitteilung, Prof. Dr. H. Fritz, Ciba-Geigy AG, Basel
- 285) P. E. Eaton, Tetrahedron **35**, 2189 (1979)

Lebenslauf

24. Juni 1948 Gottfried Sedelmeier, geboren als Sohn des Bundesbahn-Werkmeisters Erwin Sedelmeier und seiner Ehefrau Elfriede, geb. Küchlin, in Wolfenweiler/Bad.-Württbg.
- 1955 - 1963 Besuch der Volksschule in Wolfenweiler.
- 1963 - 1968 Besuch der Wirtschaftsoberschule in Freiburg i. Brsg.
- Juni 1968 Reifeprüfung
- Oktober 1968 Beginn des Chemiestudiums an der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg i. Brsg.
- November 1970 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
- Februar 1973 -
Oktober 1973 Diplomarbeit bei Dr. G. Kaupp (Abt. Prof. Dr. H. Prinzbach).
- Oktober 1973 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
- Dezember 1973 -
Oktober 1979 Promotion bei Prof. Dr. H. Prinzbach. Während der Promotionszeit war ich als Tutor für Lehramtskandidaten der Chemie und Biologie tätig. Seit April 1978 verwalte ich am Chem. Laboratorium der Universität Freiburg eine wissenschaftliche Assistentenstelle und bin als wissenschaftlicher Angestellter für die Ausbildung von Diplomchemikern im Organischen Fortgeschrittenen-Praktikum zuständig.

